

На правах рукописи



Бежин Николай Алексеевич

**Концентрирование, выделение и определение техногенных  
и природных радионуклидов в морской воде**

1.4.13 – Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Севастополь – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Севастопольский государственный университет»

Научный консультант: **Тананаев Иван Гундарович**  
чл.-корр. РАН, доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Харитонов Олег Викторович**  
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук» (ИФХЭ РАН), лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, главный научный сотрудник

**Поляков Евгений Валентинович**  
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук» (ИХТТ УрО РАН), заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, главный научный сотрудник

**Смирнов Игорь Валентинович**  
доктор химических наук, Акционерное общество «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина», ученый секретарь – начальник отдела ученого секретаря

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), г. Москва

Защита состоится «12» сентября 2024 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук по адресу; 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института:

[http://www.geokhi.ru/Thesis/2024/Докторские/Бежин/Диссертация%20Бежин\\_НА.pdf](http://www.geokhi.ru/Thesis/2024/Докторские/Бежин/Диссертация%20Бежин_НА.pdf).

Текст автореферата размещён на сайте ВАК Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета по адресу 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, а также на e-mail [elena.zakharchenko@gmail.com](mailto:elena.zakharchenko@gmail.com)

Автореферат разослан «\_\_\_» 2024 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.1.195.01,  
кандидат химических наук

Е.А. Захарченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Концентрирование, выделение и определение техногенных и природных радионуклидов в морской воде необходимо для решения задач радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Одной из важных задач, которая может быть решена с использованием указанных выше методов, является радиоэкологический мониторинг. Радиоэкологическое состояние окружающей среды определяет содержание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Постоянный контроль их поступления в моря и океаны, в особенности в прибрежную зону, актуален для нашей страны, омываемой двенадцатью морями. Несмотря на то, что в настоящее время активность данных радионуклидов в Мировом океане невелика, постоянный радиоэкологический мониторинг необходим, вследствие возможности возникновения аварийных ситуаций, связанных с работой предприятий ядерно-топливного цикла, а также враждебной террористической деятельностью со стороны не дружественных государств.

Важным инструментом для оценки экологического состояния планеты является ее тепловой баланс, который тесно связан с удалением избыточного количества углекислого газа из атмосферы. Основным его механизмом является оседание биогенной взвеси из поверхностного слоя гидросферы совместно с процессами фотосинтеза фитопланктона. Решить данную задачу возможно благодаря определению количественных показателей процессов седиментации взвешенного вещества и потоков взвешенного органического углерода (РОС). Это позволяют сделать природные радионуклиды  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$ . Однако в России данные исследования с использованием радиотрассерных методов ранее не проводились. В отечественной науке для изучения параметров седиментации применяются седиментационные ловушки, ограничением которых является небольшое количество специальных станций, сложность в эксплуатации, длительность эксперимента, ограничение минимальной глубиной залегания в 150 метров из-за морского судоходства. Это не дает возможности получить подробное распределение и делает такие исследования недостаточно достоверными.

Важнейшим условием для выживания и развития экономики региона или страны является наличие достаточного количества такого жизненно важного ресурса как пресная вода. Особенно эта проблема остро стоит для вододефицитных регионов, таких как Республика Крым и город Севастополь. Для поиска пресных подземных вод в приморских регионах, а также изучения процессов массопереноса в океане и на границе раздела с сушей используются изотопы радия  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ . Эти изотопы рекомендованы МАГАТЭ как трассеры для изучения субмаринной разгрузки подземных вод в прибрежных районах как источника технической и питьевой воды, что делает эту работу экономически обоснованной. Многочисленные субмаринные источники известны в Средиземноморском регионе, в Черном море и Восточно-Арктических морях России. Однако, в РФ они слабо изучены. В частности, в Черном море подобные исследования с использованием радиотрассерных методов ранее не проводились.

Значимым с точки зрения фундаментальной науки является понимание процессов, происходящих в поверхностном слое Мирового океана. Так малый период полураспада космогенного изотопа  $^7\text{Be}$  (53,3 сут), его адсорбция на взвешенном веществе и отсутствие источников радионуклида в морской среде делают этот радионуклид полезным трассером для изучения процессов вертикального переноса. Распределение радионуклида  $^7\text{Be}$  в Черном море было хорошо изучено. Полученные данные позволили построить математическую модель распределения  $^7\text{Be}$  в поверхностном слое Черного моря. Однако авторы для определения активности  $^7\text{Be}$  использовали метод Силкера, предложенный еще в 60-х годах прошлого века. Данный метод подразумевает извлечение бериллия на оксиде алюминия. Однако эффективность извлечения при его использовании составляет всего 50 – 60 %, а вследствие малой активности  $^7\text{Be}$  в морской воде и его малого периода полураспада приходится обрабатывать большой объем воды, который достигают от 2 до 8 м<sup>3</sup>.

Важным является получение более полных и точных оценок экологического состояния прибрежных акваторий. Эту возможность дает оценка параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных радионуклидов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ . Распределение активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в морской воде в нашей стране ранее не изучалось.

Таким образом в отечественной науке наблюдаются лишь единичные исследования концентрирования, выделения и определения техногенных и природных радионуклидов для решения вышеупомянутых задач. Поэтому разработка эффективных методов извлечения радионуклидов из морской воды является актуальной задачей.

При этом необходимо отметить, что морская вода является сложной химической системой, что обусловлено высоким солесодержанием (до 36 ‰), гетерогенностью субстанции и непостоянством характеристик, зависящих от места, времени, глубины отбора проб. Сочетание этих особенностей с низкой концентрацией большинства радионуклидов делает морскую воду одним из наиболее сложных объектов радиохимии, объемы проб для определения содержания некоторых радионуклидов достигают нескольких кубических метров.

Основным и наиболее эффективным методом концентрирования радионуклидов из морской воды является сорбция, что обусловлено возможностью проводить концентрирование из растворов большого объема, обеспечить селективное извлечение одного или нескольких радионуклидов, значительно упростить аналитическую процедуру по сравнению с процессами соосаждения. Преимуществом сорбции является ее высокая производительность, которая необходима для обработки большого количества проб и получения большого массива данных в экспедиционных исследованиях.

Однако необходимо отметить отсутствие методологии концентрирования, выделения и определения радионуклидов из морской воды с применением сорбционных материалов, фрагментарность многих исследований, не охватывающих всю специфику изучения процесса сорбции – от разработки сорбентов, изучения их характеристик до их практического применения. Кроме

того, существующие в нашей стране коммерчески доступные сорбенты разработаны прежде всего для извлечения радионуклидов из радиоактивных отходов, имеющих среднюю и высокую активность.

Поэтому в настоящей работе проводятся исследования концентрирования ряда радионуклидов различного происхождения, космогенных –  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ , природных –  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$ , техногенных –  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды, включая выбор наиболее эффективных сорбентов и параметров процесса извлечения, создание методологии извлечения широкого спектра радионуклидов из морской воды, и изучение их поверхностного и вертикального распределения в Черном море.

**Целью диссертационной работы** является разработка комплекса методологических решений для определения техногенных ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ) радионуклидов в высокосолевых водных системах, включая морскую воду, для решения фундаментальных и научно-ориентированных задач в радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- выбрать/синтезировать и охарактеризовать сорбенты различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксида фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

- путем моделирования изучить процессы сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды на различных материалах, определить основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

- разработать подходы к масштабированию процесса динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач;

- обеспечить правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

- оценить особенности распределения космогенных, природных и техногенных радионуклидов в Черном море;

- исследовать субмаринную разгрузку подземных вод как потенциального источника пресной воды в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотрассерных методов;

- оценить количественные показатели седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ ; сезонную изменчивость параметров биодинамики

фосфора с использованием космогенных изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ , как показателей экологического состояния, на примере акватории Гераклейского полуострова.

**Научная новизна:**

– впервые проведено моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды, выявлены основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции, характеристики и механизмы сорбции для выбора наиболее эффективных сорбентов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

– впервые для Черного моря получены вертикальные профили активности  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и пространственная изменчивость концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ;

– впервые выполнено исследование и оценка потока субмаринной разгрузки подземных вод в акватории Балаклавского побережья с использованием радиотрассерных методов;

– впервые с использованием пары  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  выполнена оценка количественных показателей седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря;

– впервые для акватории Гераклейского полуострова Черного моря с использованием данных объемной активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в растворенной и взвешенной формах определены количественные параметры биодинамики фосфора (степень, скорость и время обращения фосфора), изучена их сезонная изменчивость.

**Практическая значимость:**

– предложен, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксид фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы);

– проведено масштабирование процесса динамического сорбционного концентрирования для количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов с использованием наиболее эффективных сорбентов для решения практических задач;

– обеспечена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций;

– проведена оценка дебета субмаринного источника в акватории Балаклавского побережья, показаны высокие значения потока подземных вод, указывающие на возможность использования данного источника пресной воды для хозяйственных нужд;

– выполнена количественная оценка потоков и скорости седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ ;

– проведена комплексная экологическая оценка состояния акватории Гераклейского полуострова с использованием разработанных методик,

получены показатели состояния прибрежных экосистем: значения содержания форм растворенного и взвешенного фосфора, параметры биодинамики фосфора.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– методы синтеза модифицированных сорбентов с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), основные равновесные и кинетические параметры процесса сорбции изотопов из морской воды на сорбционных материалах различной природы, характеристики сорбции, выбор наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме;

– масштабирование и оптимизация систем динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач;

– количественные показатели субмаринной разгрузки подземных вод в акватории Балаклавского побережья как потенциального источника пресной воды с использованием природных изотопов  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  и сезонной изменчивости параметров биодинамики фосфора с использованием космогенных изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в акватории Гераклейского полуострова как показатели экологического состояния исследуемого региона.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V, VI Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2018, 2020); международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» (Севастополь, 2018, 2021); Всероссийской научной конференции «Моря России» (Севастополь, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); IV, V, VI Всероссийской научной конференции молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» (Севастополь, 2019; Калининград, 2020; Москва, 2021; Санкт-Петербург, 2023); 26th International Conference on Marine Science and Technology for Sustainable Development «PACON-2019» (Владивосток, 2019); Чтениях памяти академика Г.Г. Поликарпова «Радиохемозкология: успехи и перспективы» (Севастополь, 2019); III, VI Международной (XVI, XIX Региональной) научной конференции «Техногенные системы и экологический риск» (Обнинск, 2020, 2023); International Conference «Goldschmidt-2020» (Honolulu, 2020); Всероссийской он-лайн конференции «Актуальные проблемы изучения Черноморских экосистем» (Севастополь, 2020); VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием» (Краснодар, 2021); Всероссийского симпозиума «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021, 2023); XXII Всероссийской научно-практической конференции «Дни науки – 2022» (Озёрск, 2022); X Российской конференции «Радиохимия» (Санкт-

Петербург, 2022); X конференции молодых учёных «Океанологические исследования» (Владивосток, 2023).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 23 статьи в рецензируемых российских и международных научных изданиях, рекомендованных ВАК (из них 20 входят в системы цитирования WoS/Scopus, 6 – в список RSCI), и 46 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, шесть глав, выводы, список использованных библиографических источников (371 наименование). Общий объем работы составляет 324 страницы машинописного текста, в том числе 70 рисунков и 54 таблицы.

**Личный вклад автора** заключался в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, обобщении полученных результатов, формулировке выводов. Планирование и выполнение экспериментальных исследований, их интерпретация и написание статей выполнялись автором совместно с к.х.н., доцентом Довгим И.И., аспирантами (Фроловой М.А., Козловской О.Н., Шибецкой Ю.Г., Слизченко Е.В., Разиной В.А.) и научным консультантом (член-корреспондентом РАН, д.х.н. Тананаевым И.Г.).

Исследования структуры сорбентов выполнены совместно с заведующим лаборатории сорбционных процессов, к.х.н. Егориным А.М. (ИХ ДВО РАН) и в.н.с. лаборатории фундаментальной и прикладной химии, к.х.н. Токарем Э.А. (СахГУ). Определение активности  $^{137}\text{Cs}$  на сцинтилляционном гамма-спектрометре выполнялись совместно с с.н.с. отдела биогеохимии моря, к.г.н. Кременчуцким Д.А. (МГИ РАН). Определение активности радионуклидов на полупроводниковом гамма-спектрометре выполнялось совместно с в.н.с. лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, д.х.н. Сапожниковым Ю.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова) и с.н.с. лаборатории радиохимии окружающей среды Борисовым А.П. (ГЕОХИ РАН). Автор выражает им благодарность за помощь и поддержку при проведении исследований.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Севастополя в рамках научных проектов № 18-43-920005 «Изучение биодинамики фосфора в акватории Гераклейского полуострова с использованием космогенных радиотрассеров  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ » и № 18-43-920004 «Разработка физико-химических основ радиоаналитического мониторинга  $^{210}\text{Pb}$  в объектах окружающей среды г. Севастополя с использованием сорбентов импрегнированного типа»; Российского фонда фундаментальных исследований № 19-33-60007 «Сорбционное концентрирование радионуклидов для решения задач океанологии и радиоэкологии», № 20-13-50109 «Сорбционные методы в морской радиохимии», Севастопольского государственного университета в рамках проектов № 42-01-09/169/2021-7 и № 42-01-09/253/2023-2, а также частично в рамках государственного задания по теме «Фотобиофизический мониторинг окружающей среды на основе спектрально-флуоресцентных

свойств структурно-организованных молекулярных (включая наночастицы) и супрамолекулярных биологически важных систем» (FEFM-2023-0005).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, отмечена ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (литературный обзор) приведены характеристики техногенных, природных и космогенных радионуклидов, их поведение в морской воде и решаемые с их помощью задачи (табл. 1).

**Таблица 1.** Характеристики радионуклидов и решаемые с их помощью задачи

Радионуклид	Период полураспада	Основная форма нахождения в морской среде	Основной метод измерения	Задачи
$^{137}\text{Cs}$	30,2 лет	Преимущественно растворенная ( $\text{Cs}^+$ )	$\gamma$ -спектрометрия	Радиоэкологический мониторинг, термохалинная циркуляция
$^{90}\text{Sr}$	29,0 лет	Преимущественно растворенная ( $\text{Sr}^{2+}$ )	$\beta$ -спектрометрия, ЖС-спектрометрия	Радиоэкологический мониторинг
$^{210}\text{Pb}$	22,2 года	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (более 90% хлоридные комплексы, основной 60 % $\text{PbCl}_2$ )	$\beta$ -спектрометрия, ЖС-спектрометрия	Параметры седиментации и потоки взвешенного органического вещества (РОС)
$^{210}\text{Po}$	138,4 сут	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (гидролизированные формы $\text{Po}^{4+}$ )	$\alpha$ -спектрометрия, ЖС-спектрометрия	
$^{223}\text{Ra}$ $^{224}\text{Ra}$	11,4 сут 3,66 сут	Преимущественно растворенная ( $\text{Ra}^{2+}$ )	RaDeCC	Потоки подземных вод в океан
$^{226}\text{Ra}$ $^{228}\text{Ra}$	1600 лет 5,75 лет	Преимущественно растворенная ( $\text{Ra}^{2+}$ )	$\gamma$ -спектрометрия	
$^{234}\text{Th}$	24,1 сут	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (гидролизированные формы $\text{Th}^{4+}$ )	$\beta$ -радиометрия	Параметры седиментации и потоки РОС
$^7\text{Be}$	53,3 сут	Распределен между морской водой и взвешенным веществом (гидролизированные формы $\text{Be}^{2+}$ )	$\gamma$ -спектрометрия	Вертикальный перенос
$^{32}\text{P}$ $^{33}\text{P}$	14,3 сут 25,3 сут	Распределен между морской водой и планктоном (органические и неорганические формы $\text{PO}_4^{3-}$ )	ЖС-спектрометрия	Вертикальный перенос, биодинамика фосфора

Проведены анализ и обобщение результатов работ по использованию сорбционных процессов для концентрирования важнейших техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды, рассмотрены преимущества и недостатки материалов, применяемых для проведения извлечения того или иного радионуклида, варианты проведения сорбционного извлечения. На основании обзора литературных данных установлено, что наиболее эффективными для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды являются ферроцианидные сорбенты, перспективными могут также считаться резорцинформальдегидные полимеры. Для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  и природных радионуклидов наиболее эффективными являются сорбенты на основе диоксида марганца и силиката бария. Для извлечения космогенных изотопов  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  и ряда природных радионуклидов ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$ ) эффективными являются сорбенты на основе гидроксида железа(III). Кроме

того, в ряде работ показана эффективность сорбентов на основе диоксида марганца для извлечения  ${}^7\text{Be}$ .

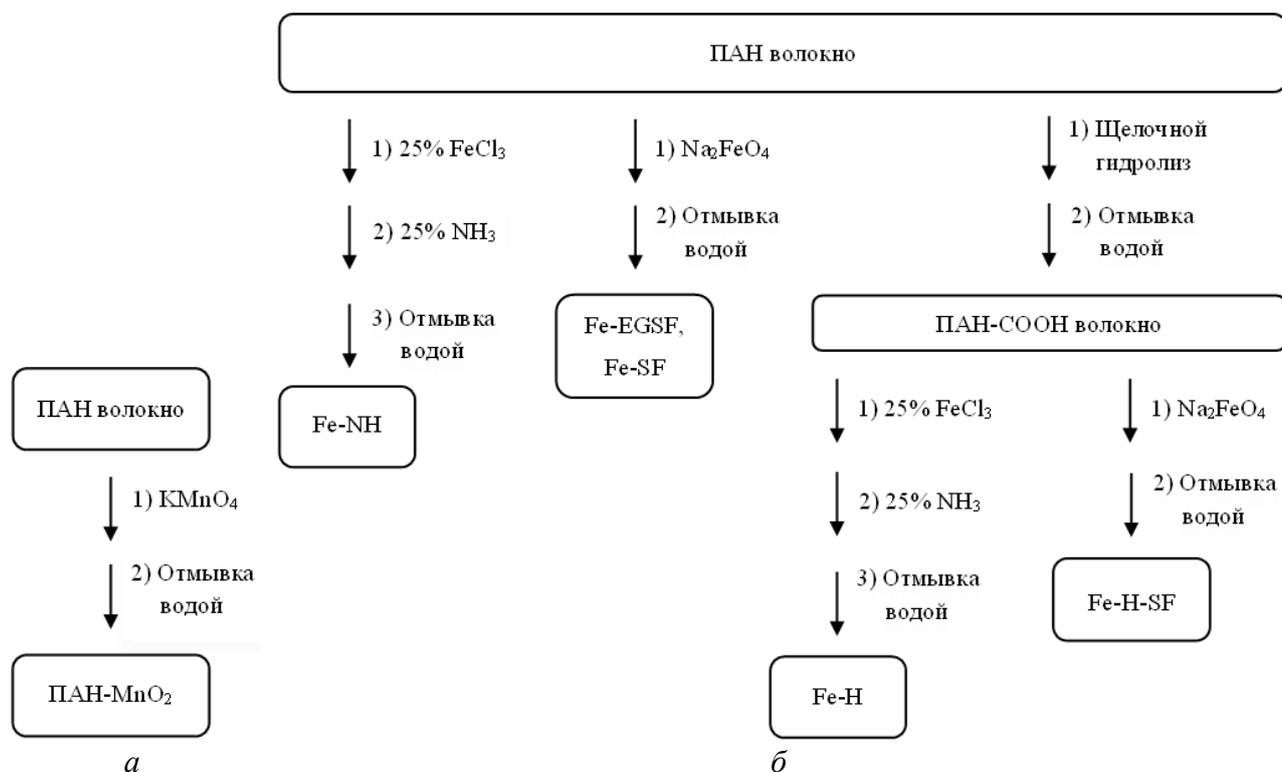
Во второй главе представлена информация об используемых приборах, вспомогательных устройствах, материалах, растворах. Приведены характеристики коммерчески доступных сорбентов, подобранных на основании проведенного литературного обзора и использованных в работе для извлечения техногенных, природных и космогенных радионуклидов из морской воды (табл. 2).

**Таблица 2.** Характеристики коммерчески доступных используемых сорбентов

Название сорбента	Внешний вид	Зернение, мм	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Состав сорбента	
				Носитель	Сорбционно-активная фаза: содержание, масс. %
Коммерчески доступные сорбенты для извлечения цезия					
<b>Анфеж</b>	гранулы синего цвета неправильной формы	0,1-1,0	0,25-0,4	целлюлоза	ферроцианид железа-калия; не менее 10
<b>Никет</b>	гранулы зеленого цвета неправильной формы	0,1-2,5	0,5-0,7	алюмосиликат	ферроцианид никеля-калия; не менее 10
<b>Уникет</b>	гранулы тёмно-синего цвета неправильной формы	0,2-2,5	0,8-1,2	целлюлоза	ферроцианид железа-калия; не менее 10
<b>ФСС</b>	гранулы зеленого цвета неправильной формы	0,2-3,0	0,5-0,6	силикагель	ферроцианид никеля-калия; 8-10
<b>ФД-М</b>	гранулы коричневого цвета неправильной формы	0,5-1,0	0,1-0,2	фосфорилированная древесина	ферроцианид меди-калия; 5,0-5,5
<b>ФЖУ</b>	гранулы темно-синего цвета неправильной формы	0,2-3,0	0,5-0,6	активированный уголь	ферроцианид железа; не менее 10
<b>Термоксид 35</b>	гранулы темно-зеленого цвета сферической формы	0,4-1,5	1,1-1,2	гидроксид циркония	ферроцианид никеля-калия; 30-35
<b>Термоксид 3А</b>	гранулы белого цвета сферической формы	0,4-1,0	1,05-1,10	–	фосфат циркония
<b>НКФ-Ц</b>	гранулы светло-коричневого цвета неправильной формы	0,2-0,6	0,25-0,4	целлюлоза	ферроцианид никеля-калия; не менее 10
<b>Axionit RCs</b>	гранулы темно-красного цвета неправильной формы	0,3 – 2,0	0,4 – 0,6	сульфированный стирол-дивинилбензол	резорцино-формальдегидный полимер
Коммерчески доступные сорбенты для извлечения стронция и природных радионуклидов					
<b>Модикс</b>	гранулы черного цвета неправильной формы	0,16-0,3	0,6-0,9	–	диоксид марганца
<b>ФД</b>	гранулы светло-коричневого цвета неправильной формы	0,1-5,0	0,1-0,4	фосфорилированная древесина	оксид фосфора(V); не менее 13
<b>МДМ</b>	гранулы темно-коричневого цвета неправильной формы	0,2-3,0	0,4-0,6	–	оксиды марганца(III, IV)
<b>ДММ</b>	гранулы темно-коричневого цвета неправильной формы	0,1-5,0	0,1-0,4	целлюлоза	оксиды марганца(III, IV); не менее 5
<b>Термоксид 3К</b>	гранулы белого цвета сферической формы	0,4-1,0	1,05-1,10	–	карбонат содержащий диоксид циркония

СРМ-Sr	гранулы светло-серого цвета неправильной формы	0,25-3,0	0,3-0,6	–	сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария
Коммерчески доступные сорбенты для извлечения природных и космогенных радионуклидов					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гранулы светло-желтого цвета сферической формы	2,0-6,0	0,73-0,78	–	оксид алюминия
ФЖУ А	гранулы черного цвета неправильной формы	0,2-3,0	0,5-0,6	активированный уголь	гидроксид железа(III); не менее 10

Описаны методики получения сорбентов на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и: 1) диоксида марганца ПАН-MnO<sub>2</sub> (рис. 1а); 2) гидроксида железа(III) ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> (рис. 1б). Основным преимуществом полученных волокнистых сорбентов перед гранулированными является практически отсутствие гидродинамического сопротивления при увеличении скорости пропускания при прокачке больших объемов морской воды в экспедиционных условиях.



**Рисунок 1.** Схемы получения сорбентов на основе ПАН-волокна:  
*a* – ПАН-MnO<sub>2</sub>; *б* – ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>

Приведены методики лабораторных испытаний на морской воде коммерчески доступных сорбентов и сорбентов собственного производства в статических и динамических условиях, методики определения изотермы и кинетики сорбции.

Описаны особенности работ в экспедиционных условиях. Большие объемы проб морской воды (200 – 6000 л) отбирались с использованием скважинных, вибрационных или поверхностных насосов. После чего проводилось фильтрование проб с использованием промышленных полипропиленовых фильтров с размером пор 0,5 или 1 мкм со скоростью до 20 л/мин (в зависимости от размера и технических характеристик фильтра). Фильтрование

проб морской воды является необходимым вследствие распределения ряда радионуклидов между морской водой и взвешенным веществом.

Приведены методики укрупненных испытаний сорбентов в ходе экспедиционных работ с использованием одноклоночных и двухкочных схем концентрирования. Подробно описаны характеристики используемых сорбционных колонок. Приведены методики дальнейшего определения активности радионуклидов с использованием прямой  $\gamma$ -спектрометрия,  $\alpha$ -спектрометрия,  $\alpha$ - $\beta$ -радиометрия и жидкостно-сцинтилляционная спектрометрия с радиохимической подготовкой.

Обобщенный состав морской воды, используемый в исследованиях, приведен в табл. 3.

Таблица 3. Обобщенный состав морской воды

Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л	Ион	Концентрация, мг/л
Cl <sup>-</sup>	8790 – 10600	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(1 – 3,4)·10 <sup>-3</sup>	Co <sup>2+</sup>	(0,2 – 1,6)·10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	25,3 – 42,4	K <sup>+</sup>	139 – 287	Cu <sup>2+</sup>	(1 – 7)·10 <sup>-3</sup>
F <sup>-</sup>	0,81 – 0,97	Na <sup>+</sup>	4990 – 6900	Hg <sup>2+</sup>	(0,3 – 0,4)·10 <sup>-3</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	139 – 202	Ca <sup>2+</sup>	217 – 269	Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	(5 – 40)·10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	73,2 – 88,2	Mg <sup>2+</sup>	592 – 756	Mn <sup>2+</sup>	(4 – 40)·10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1290 – 2140	Sr <sup>2+</sup>	4,46 – 5,05	Ni <sup>2+</sup>	(0,5 – 3)·10 <sup>-3</sup>

В третьей главе приведены результаты оптимизации условий получения и определения структуры полученных сорбентов. Впервые выбраны оптимальные рецептуры синтеза, а именно оценено влияние на сорбционные свойства температуры и времени синтеза сорбентов, гидролиза ПАН-волокна, концентраций растворов перманганата калия, хлорида железа, феррата натрия, гидроксида натрия, используемых при получении сорбентов.

**ПАН-MnO<sub>2</sub>.** Готовый сорбент ПАН-MnO<sub>2</sub> имеет черный цвет с бордовым оттенком при прямом ярком освещении. Пригодным для использования считается волокно, содержащее 20 ± 2 % MnO<sub>2</sub>.

На рис. 2 приведен ИК-спектр волокна ПАН-MnO<sub>2</sub>. В области 3500-3200 см<sup>-1</sup> присутствует широкий пик поглощения, относящийся к внутри и межмолекулярным Н-связям полимера. Полоса поглощения в области 2930, 1450 и 1400 см<sup>-1</sup> относятся к метильной и метиленовой группе полимерной цепи. Пик поглощения нитрильной

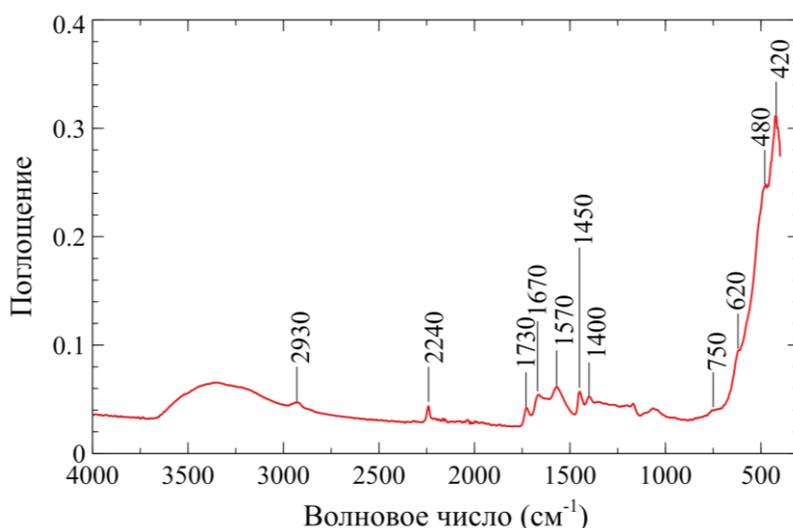


Рисунок 2. ИК-спектр ПАН-MnO<sub>2</sub>

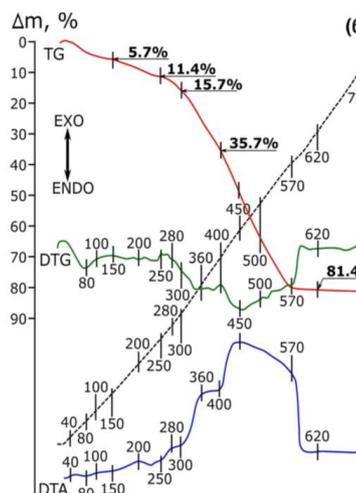
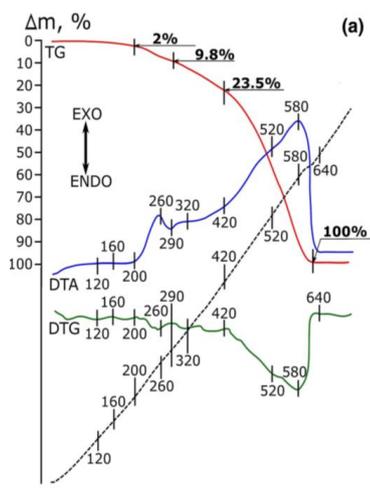
группы узкий и имеет значение 2240 см<sup>-1</sup>. Пик поглощения при 1730 см<sup>-1</sup> может быть связан с валентными колебаниями карбонильной группы, которая в свою

очередь формируется вследствие частичного окисления полимерной цепи в процессе модифицирования волокна. Присутствуют заметные пики в области 420, 480, 620  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям Mn-O кристаллической решетки оксида марганца. Кроме того, на спектре присутствует слабовыраженная полоса поглощения в области 750  $\text{см}^{-1}$  характерная для оксидов марганца с туннельной структурой.

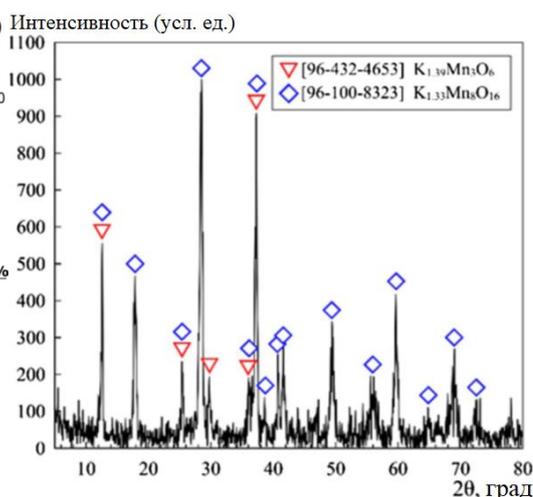
На рис. 3а приведена термограмма «чистого» волокна, которая показывает, что волокно термически устойчиво при нагревании на воздухе до температуры 120°C. При дальнейшем повышении температуры до 290°C происходят процессы циклизации, реакции окисления, дегидрирования, сшивки и т.д., в интервале 320-420°C – процессы термоокислительной деструкции и карбонизации, выше 420°C – дальнейшей карбонизация и выгоранием карбонизованного остатка, при 700 °C происходит полное выгорание.

При нагревании модифицированного волокна ПАН-MnO<sub>2</sub> до 150°C происходит убыль массы образца, что связано с удалением физически связанной и кристаллизационной воды оксида марганца (рис. 3б). При нагревании до 250°C идет начало циклизации ПАН и удаление физически и химически связанной воды в процессе формирования кристаллической структуры оксида марганца. Выше 300°C идут процессы термоокислительной деструкцией органической составляющей и выгоранием карбонизованного продукта, чему соответствуют два последовательных широких экзоэффекта при 360-400°C и 450-570°C. Суммарная убыль массы образца составляет 81,4%, состав минерального остатка представлен на рис. 4.

Образец модифицированного ПАН-волокна после прокаливания характеризуется наличием двух слабоокристаллизованных фаз K<sub>1,39</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (карточка 96-432-4653) и K<sub>1,33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (карточка 96-100-8323) со средней степенью окисления марганца 3,54 и 3,83 соответственно.



**Рисунок 3.** Термограммы: а – «чистого» ПАН-волокна (навеска 51 мг), б – ПАН-MnO<sub>2</sub> (навеска 70 мг), скорость нагрева – 5 °C/мин

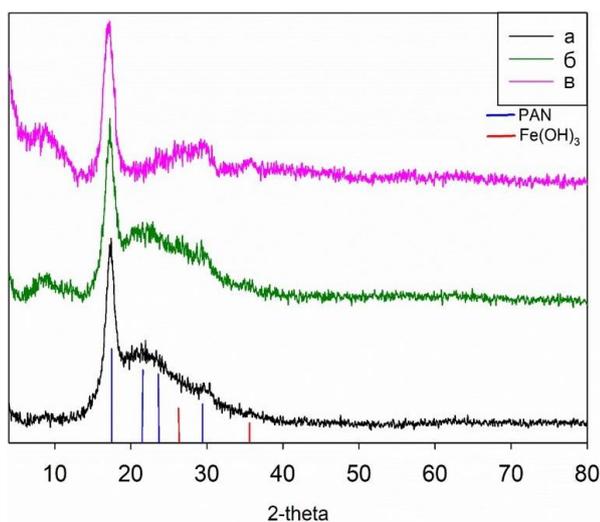


**Рисунок 4.** Рентгенограмма ПАН-MnO<sub>2</sub>, нагретого до 700 °C

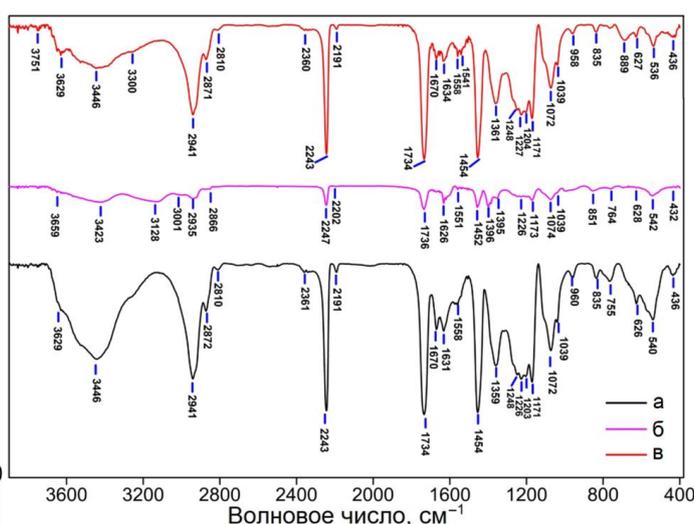
**ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub>.** Готовые сорбенты ПАН-Fe(OH)<sub>3</sub> имеет ржавый цвет. Содержание Fe(OH)<sub>3</sub> в готовом сорбенте варьируются от 8 до 16 % в зависимости от способа получения.

На дифрактограммах полученных композитов (рис. 5) присутствует характерный пик  $2\Theta = 17^\circ$ , соответствующий ромбической структуре ПАН. Наблюдаются также слабые рефлексы, соответствующие аморфному оксиду железа. При этом в зависимости от степени и вида нагрева готового волокна состав железоксидного компонента может варьироваться от  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , через  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  и до  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Характеристический сигнал, соответствующий оксиду железа, имеет низкую интенсивность, что может быть связано с перекрытием этой фазы широким аморфным пиком ПАН, а также с образованием ультрадисперсного оксида железа с размерами областей когерентного рассеяния  $\sim 2$  нм.

ИК-спектры сорбентов ПАН- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  представлены на рис. 6. При  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  присутствует широкий пик поглощения карбоксильной группы, а также гидроксо-групп. Полосы поглощения в областях  $2935\text{--}2945\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{--}1455\text{ см}^{-1}$  относятся к метильной и метиленовой группе полимерной цепи, их положение идентично на ИК-спектрах. Пик поглощения нитрильной группы узкий и имеет значение  $2240\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ , сложноэфирной группы –  $1734\text{--}1736\text{ см}^{-1}$ . Присутствуют заметные пики в областях  $430\text{--}440$ ,  $625\text{--}630$ ,  $1039$ ,  $1070\text{--}1075$ ,  $1225\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям связи Fe-OH.



**Рисунок 5.** Дифрактограммы сорбентов:  
а – Fe-NH, б – Fe-SF, в – Fe-H



**Рисунок 6.** ИК-спектры сорбентов:  
а – Fe-NH, б – Fe-SF, в – Fe-H

На рис. 7 представлены термограммы сорбентов, на которых можно выделить три основных температурных интервала потери веса. Нагрев до  $280^\circ\text{C}$  соответствует процессу дегидратации кристаллизационной и молекулярной воды. Вторым этапом –  $280\text{--}330^\circ\text{C}$  обусловлен процессом полициклизации нитрильных групп в ПАН сопровождающийся дегидрированием, окислением, дезазотированием, отщеплением синильной кислоты и др. Третья стадия в температурном промежутке  $330\text{--}490^\circ\text{C}$  указывает на разложение ПАН. На данном этапе наблюдается увеличение процентного выхода сухого кокса с оксидом железа в ряду  $\text{Fe-SF} < \text{Fe-NH} < \text{Fe-H}$  и составляет  $65\%$ ,  $69\%$ ,  $74\%$ , соответственно, что связано с увеличением массового содержания оксида железа в композите. При дальнейшем нагреве до  $800^\circ\text{C}$  наблюдается постепенный выход кривой веса на плато, с сохранением разницы в величинах

между материалами, наблюдаемой на предыдущем этапе, обусловленной разным содержанием оксида железа (табл. 4).

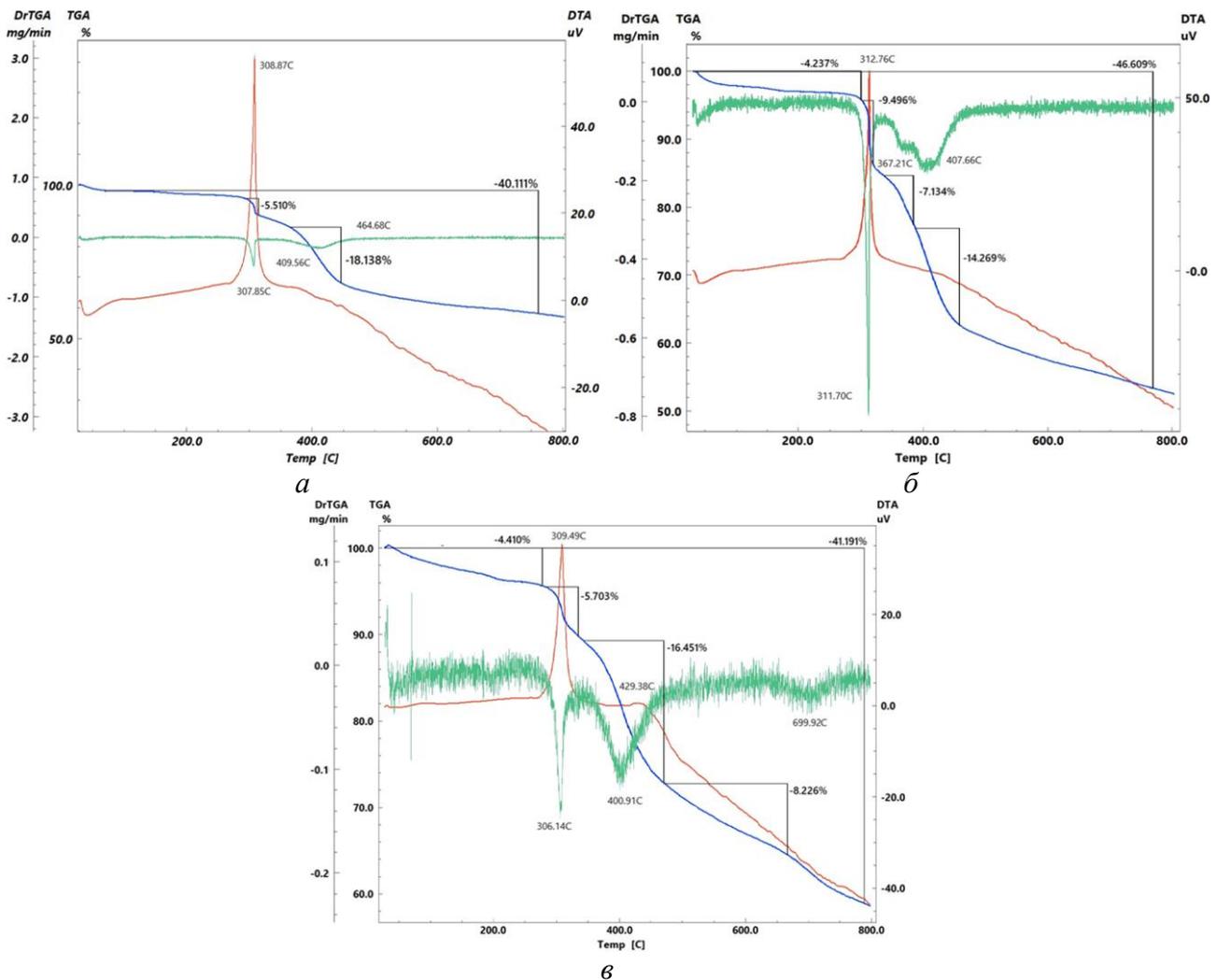


Рисунок 7. Термограммы сорбентов: *a* – Fe-NH, *б* – Fe-SF, *в* – Fe-N

Исследование поверхности полученных сорбентов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. На СЭМ-изображении (рис. 8) ПАН видно наличие межслоевых пространств, в которых возможно образование крупнозернистых отложений, образующихся при модификации этих волокон. Образование отложений оксида железа на образце Fe-N происходит как в межволоконных промежутках, так и на поверхности отдельных волокон, в отличие от других образцов, где образование происходит только в прослойках нитей. Этот факт находит отражение и в результатах исследования распределения элементов на поверхности композиционных материалов (табл. 4), полученные с помощью энергодисперсионного анализа (рис. 9).

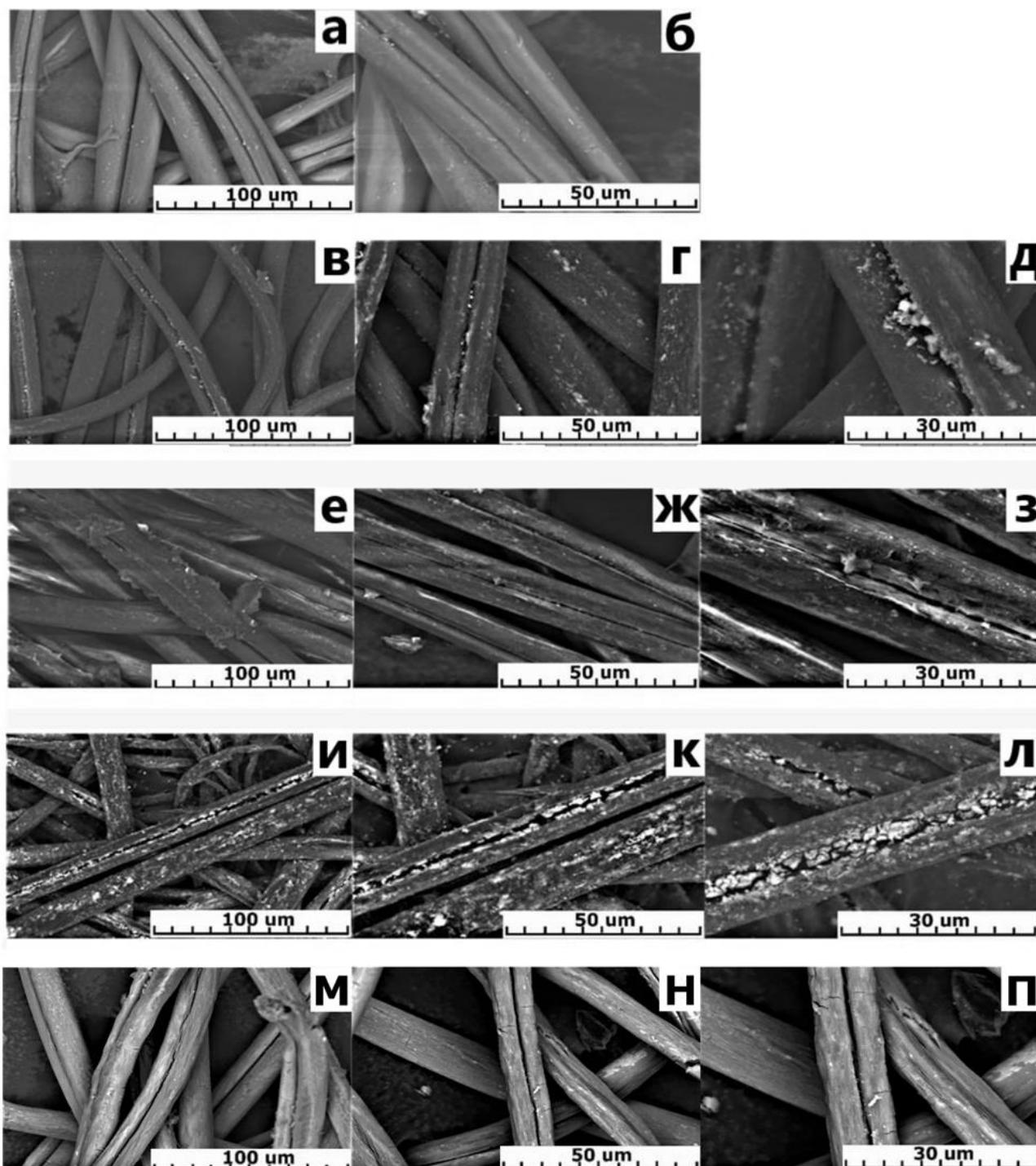


Рисунок 8. СЭМ-изображения: а, б – ПАН; в–д – Fe-SF; е–з – Fe-NH; и–л – Fe-H; м–н – ПАН-MnO<sub>2</sub> (100–50–30 мкм).

Таблица 4. Элементный состав поверхности материалов, полученных на РЭМ с приставкой ЭДС

Сорбент	C, %	O, %	N, %	Fe, %	K, %	Mn, %
ПАН	69,04	-	27,96	-	-	-
Fe-NH	61,53	22,52	8,51	7,44	-	-
Fe-SF	65,66	20,63	5,82	7,89	-	-
Fe-H	42,50	26,28	12,40	18,82	-	-
ПАН-MnO <sub>2</sub>	37,10	18,63	9,32	-	7,84	27,11

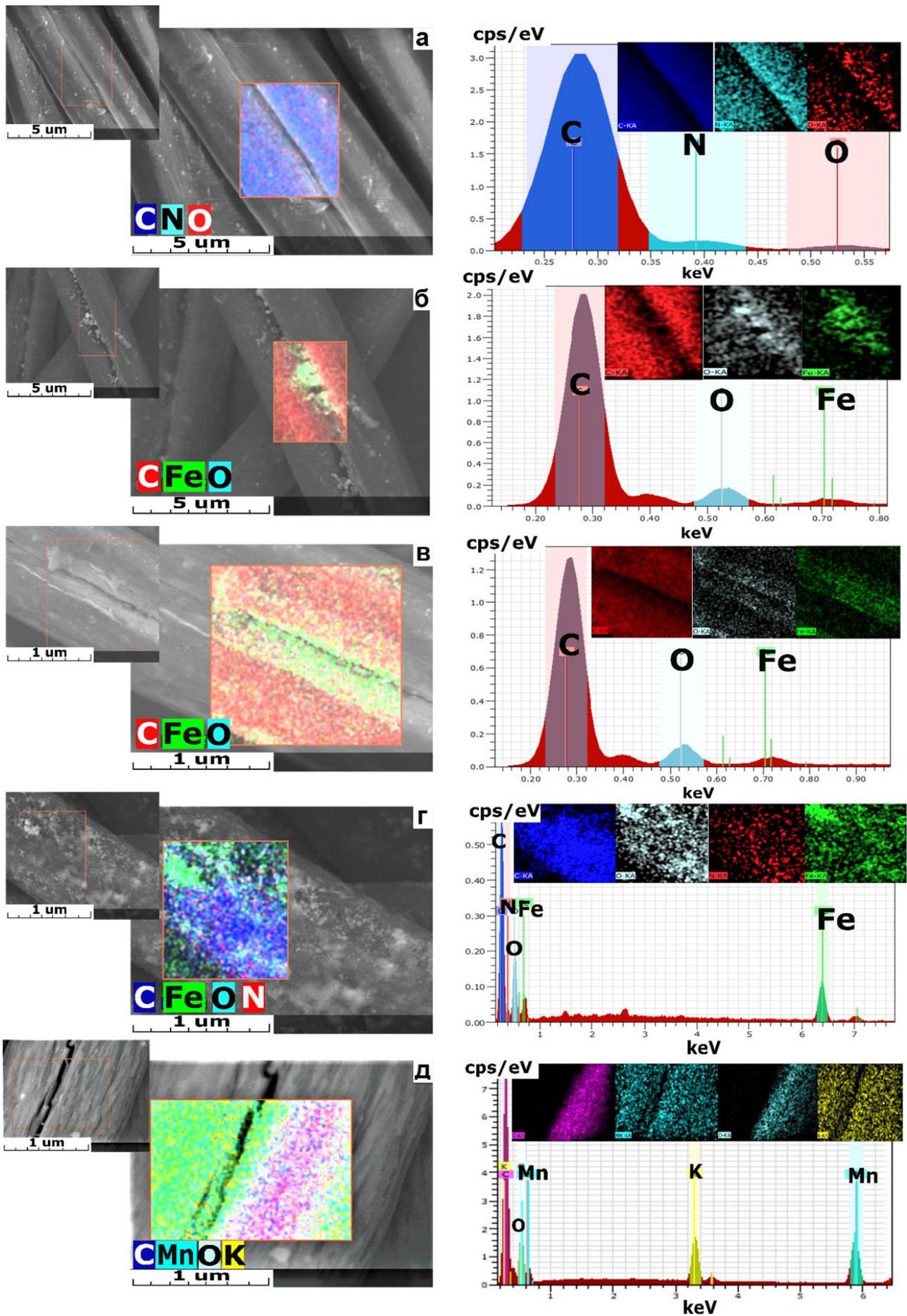


Рисунок 9. ЭДС-анализ: а – ПАИ; б – Fe-SF, в – Fe-NH; г – Fe-H; д – ПАИ-MnO<sub>2</sub>.

В четвертой главе приведены результаты оценки эффективности сорбентов в лабораторных условиях.

**Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из морской воды в статических условиях.** Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды приведены в табл. 5 и 6 соответственно.

**Таблица 5.** Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Сорбент	Анфеж	Никет	Уникет	ФСС	ФЖУ
$K_p$ $^{137}\text{Cs}$ , мл/г	$(6,8 \pm 0,6) \cdot 10^4$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$
Сорбент	ФД-М	Axionit RCs	Термоксид 35	Термоксид 3А	НКФ-Ц
$K_p$ $^{137}\text{Cs}$ , мл/г	$(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^2$	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$

Установлено, что наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  в морской воде обладают образцы ферроцианидных сорбентов, нанесенных на целлюлозную или древесную основу (сорбенты Анфеж и ФД-М). Максимальные коэффициенты распределения в статических условиях составляют более  $6 \cdot 10^4$  мл/г для сорбентов Анфеж и ФД-М по  $^{137}\text{Cs}$ . Также высокой эффективностью при сорбции цезия обладают ферроцианидные сорбенты Никет, Уникет, ФСС, Термоксид-35, ФЖУ и НКФ-Ц, для которых значение  $K_p$   $^{137}\text{Cs}$  составляет более  $10^4$  мл/г. Повышенная селективность к цезию ферроцианидных сорбентов связана с соответствием размеров входных окон ферроцианидов переходных металлов и ионов цезия.

**Таблица 6.** Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ )  $^{90}\text{Sr}$  на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Сорбент	Модикс	ФД	МДМ	ДММ
$K_p$ $^{90}\text{Sr}$ , мл/г	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$64 \pm 20$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$240 \pm 30$
Сорбент	Термоксид 3К	СРМ-Sr	ПАН-MnO <sub>2</sub>	Sorbentex-Sr
$K_p$ $^{90}\text{Sr}$ , мл/г	$520 \pm 80$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$350 \pm 75$	$220 \pm 25$

Наиболее высокими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  в морской воде обладает сорбент СРМ-Sr. Селективность данного сорбента к стронцию связана с образованием фазы малорастворимого сульфата стронция в матрице сорбента.

Также высокой эффективностью при сорбции стронция обладают сорбенты Модикс и МДМ. Остальные сорбенты обладают значительно более низкими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  в морской воде. Селективность сорбентов на основе диоксида марганца к стронцию связана с соответствием размеров входных окон в структуре оксидов марганца и ионов стронция.

**Сорбция фосфора и бериллия из морской воды в статических условиях.** Значения коэффициентов распределения ( $K_p$ ) фосфора и бериллия на различных сорбентах при сорбции из морской воды приведены в табл. 7 и 8 соответственно.

**Таблица 7.** Значение коэффициентов распределения ( $K_p$ ) фосфора на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Сорбент	Fe-NH	Fe-EGSF	Fe-SF	Fe-H	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ФЖУ А
$K_p$ P, мл/г	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$550 \pm 60$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$

Установлено, что коэффициенты распределения фосфора сорбентом Fe-H на порядок выше, чем другими сорбентами, что связано с более высоким содержанием Fe(OH)<sub>3</sub> в последнем. При получении Fe-H образованные в гидролизованном волокне карбоксильные группы, присоединенные к полимерной цепи, служат центрами образования Fe(OH)<sub>3</sub>. Они также связывают Fe(OH)<sub>3</sub> с полимерным носителем, предотвращая агломерацию и вымывание Fe(OH)<sub>3</sub> из волокна. Селективность сорбентов на основе гидроксида железа(III) к фосфору связана с образованием фазы малорастворимого фосфата железа в матрице сорбента.

**Таблица 8.** Значение коэффициентов распределения ( $K_p$ ) бериллия на различных сорбентах при сорбции из морской воды

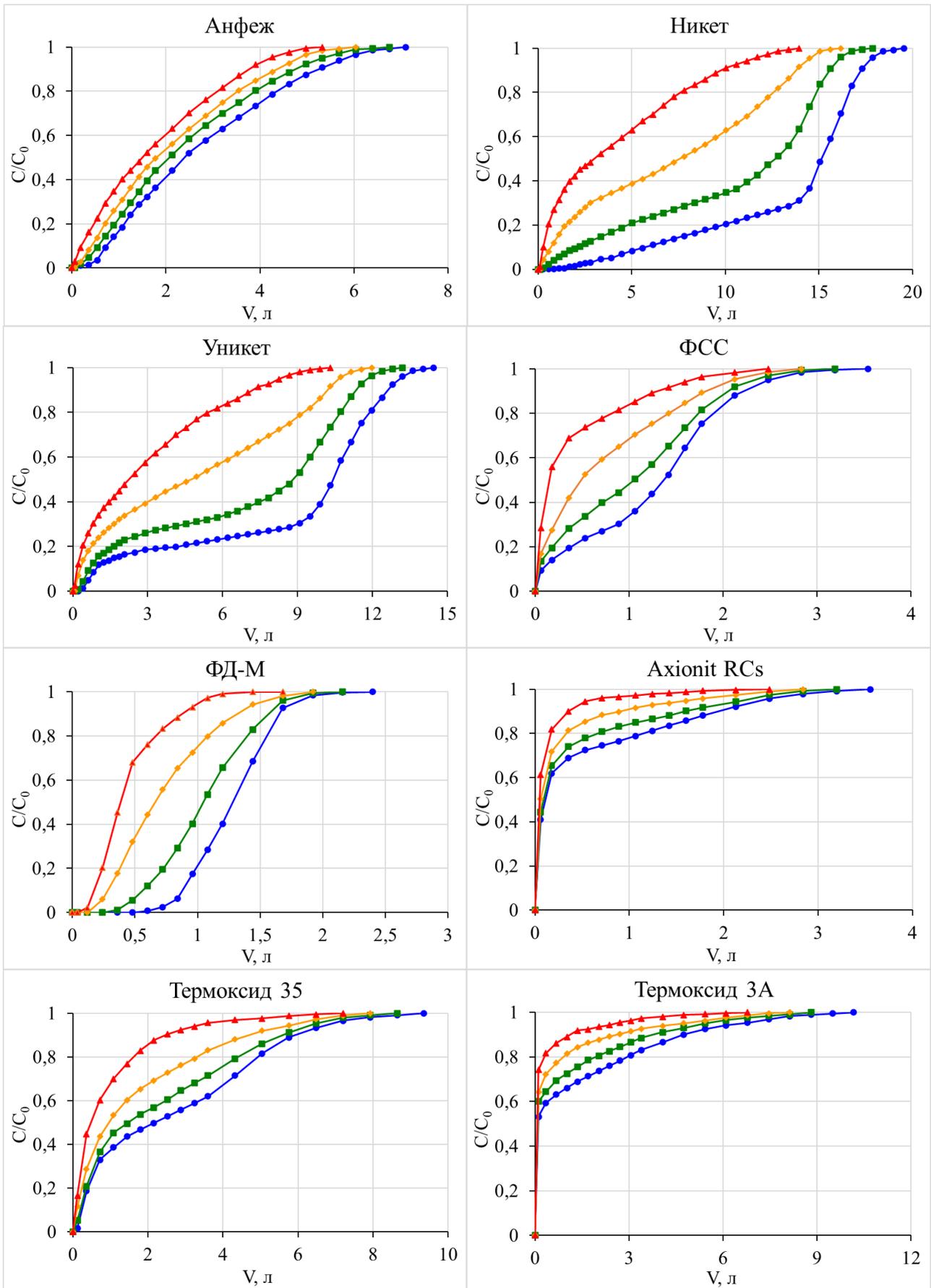
Сорбент	Fe-NH	Fe-EGSF	Fe-SF	Fe-H	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ФЖУ А
$K_p$ Be, мл/г	$520 \pm 70$	$650 \pm 80$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$740 \pm 85$	$830 \pm 80$	$510 \pm 45$
Сорбент	Модикс	МДМ	ДММ	ПАН-MnO <sub>2</sub>	ФД	
$K_p$ Be, мл/г	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$700 \pm 50$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$850 \pm 90$	

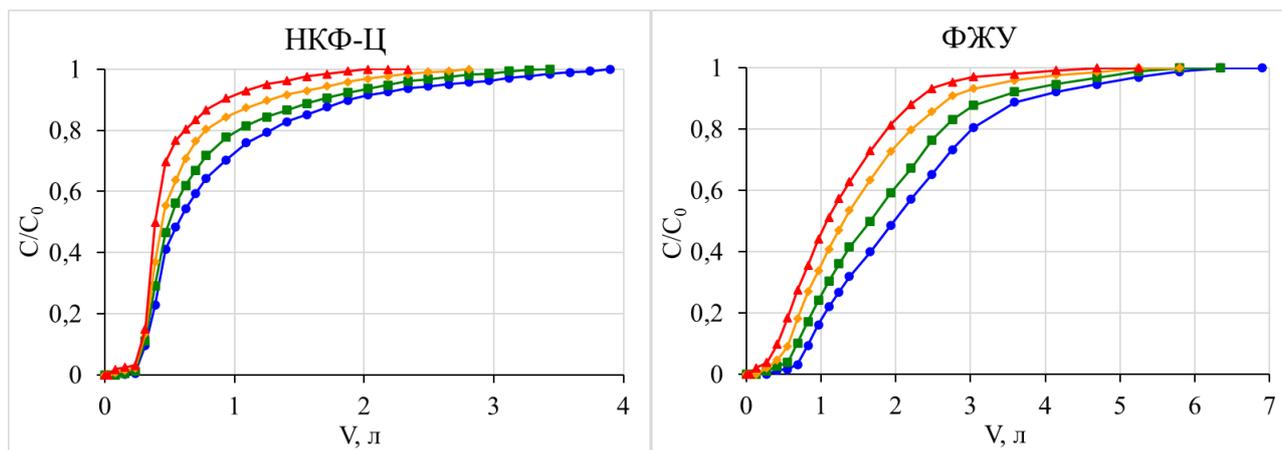
Коэффициенты распределения бериллия, полученные на сорбентах на основе диоксида марганца, в целом выше коэффициентов распределения, полученных на сорбентах на основе гидроксида железа(III). Наилучшим образом бериллий сорбируется на сорбентах МДМ и Модикс.

**Сорбция цезия из морской воды в динамических условиях.** Для оценки эффективности сорбентов можно использовать коэффициент распределения, который характеризует эффективность сорбента в равновесных условиях. Однако на практике экспедиционных исследований сорбционные процессы протекают в динамических условиях, а эффективность сорбентов определяется емкостями до проскока и до насыщения.

На рис. 10 представлены выходные кривые сорбции цезия в динамических условиях при различных скоростях пропускания морской воды. Форма выходной кривой позволяет судить о емкостных характеристиках и селективности сорбентов к цезию. Более селективные сорбенты имеют S-образную выходную кривую и более высокие значения динамической обменной емкости, менее селективные сорбенты имеют выходную кривую выпуклой формы. При этом необходимо отметить, что все исследуемые сорбенты успешно используются для очистки РАО, но ввиду высокого солесодержания не все из них подходят для анализа цезия в морской воде.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в табл. 9. Установлено, что максимальное извлечение цезия к моменту 1%-го проскока в фильтрат цезия получено на сорбентах ФД-М, ФЖУ, Никет и Уникет, а к моменту 100%-го проскока на сорбентах Никет и Уникет.





**Рисунок 10.** Выходные кривые сорбции цезия при различных скоростях пропускания морской воды (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) различными сорбентами ( $V_{cop} = 3$  мл)

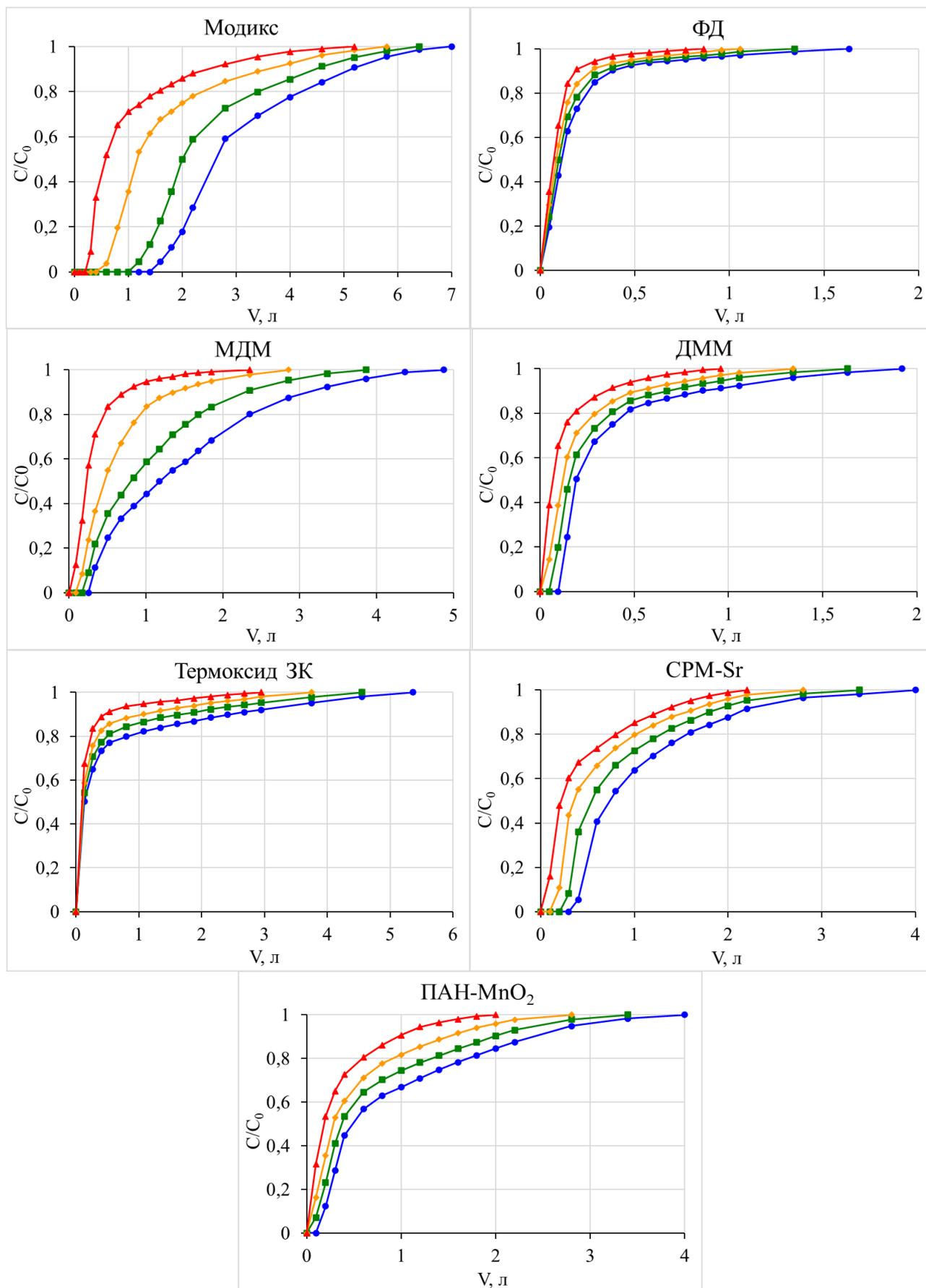
**Таблица 9.** ДОЕ и ПДОЕ сорбентов при извлечении цезия из морской воды

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г
Анфеж	1,87	27,3	1,56	23,8	1,26	21,1	0,943	17,4
Никет	7,50	88,8	5,62	69,7	3,77	47,6	1,89	26,4
Уникет	5,62	77,7	3,75	62,6	1,89	43,9	0,629	25,8
ФСС	0,324	12,7	0,250	9,98	0,191	7,07	0,131	3,88
ФД-М	7,78	19,2	5,84	15,9	3,89	10,8	1,95	6,38
Ахionit RCs	0,160	5,08	0,128	3,88	0,100	2,58	0,066	1,14
Термоксид 35	1,32	13,1	0,956	11,1	0,692	8,29	0,421	4,15
Термоксид 3А	0,144	7,24	0,112	5,31	0,080	3,59	0,048	1,80
НКФ-Ц	3,83	20,2	2,88	17,3	1,91	14,2	1,27	11,3
ФЖУ	5,61	27,5	3,73	23,5	2,80	19,1	1,87	15,8

Максимальные значения ПДОЕ составляют 77,7 и 88,8 мг/г при извлечении стабильного цезия в динамических условиях для сорбентов Уникет и Никет соответственно. Таким образом, ряд изученных сорбентов проявляют большую емкость в динамических условиях, чем широко используемый сорбент АМР-РАN (33 мг/г).

**Сорбция стронция из морской воды в динамических условиях.** На рис. 11 представлены выходные кривые сорбции стронция в динамических условиях при различных скоростях пропускания морской воды.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в табл. 10. Наилучшими сорбционными показателями извлечения стронция, как к моменту 1%-го проскока стронция в фильтрат, так и к моменту его 100%-го проскока обладает сорбент марки Модикс. Несколько худшими характеристиками обладают сорбенты МДМ и СРМ-Sr. Остальные изученные сорбенты являются малоэффективными для концентрирования стронция из морской воды.



**Рисунок 11.** Выходные кривые сорбции стронция при различных скоростях пропускания морской воды (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) различными сорбентами ( $V_{сop} = 3$  мл)

**Таблица 10.** ДОЕ и ПДОЕ сорбентов при извлечении стронция из морской воды

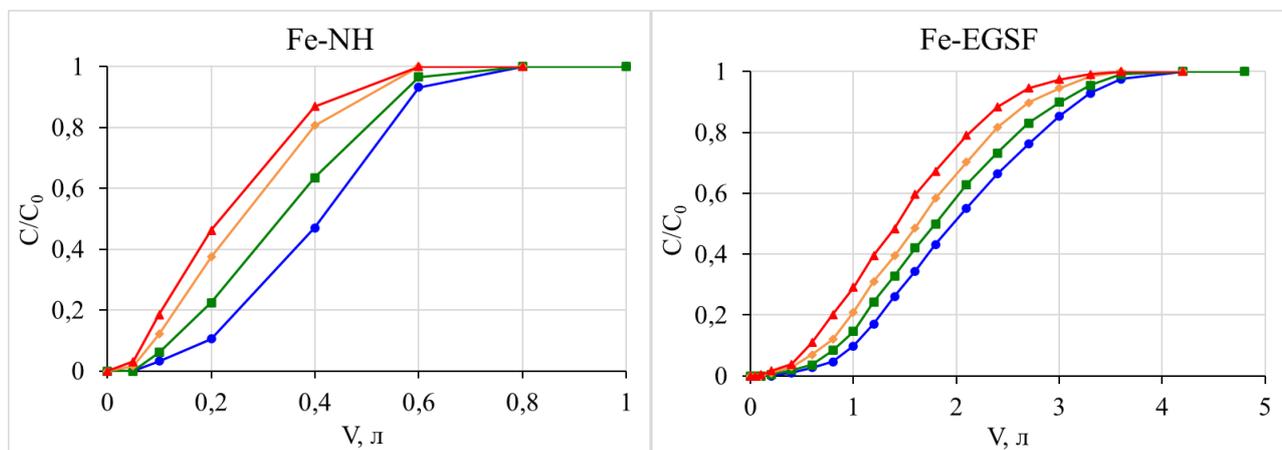
Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г	ДОЕ, мг/г	ПДОЕ, мг/г
Модикс	4,50	7,95	3,38	6,46	1,69	4,24	0,84	2,51
ФД	0,28	0,93	0,22	0,76	0,170	0,61	0,11	0,43
МДМ	1,13	4,46	0,84	3,19	0,56	1,88	0,28	0,93
ДММ	0,84	1,81	0,56	1,39	0,28	1,03	0,11	0,59
Термоксид ЗК	0,14	1,19	0,11	0,84	0,084	0,59	0,056	0,33
СРМ-Sr	1,13	2,61	0,84	2,05	0,56	1,55	0,28	1,09
ПАН-MnO <sub>2</sub>	0,56	2,32	0,28	1,80	0,20	1,31	0,084	0,80

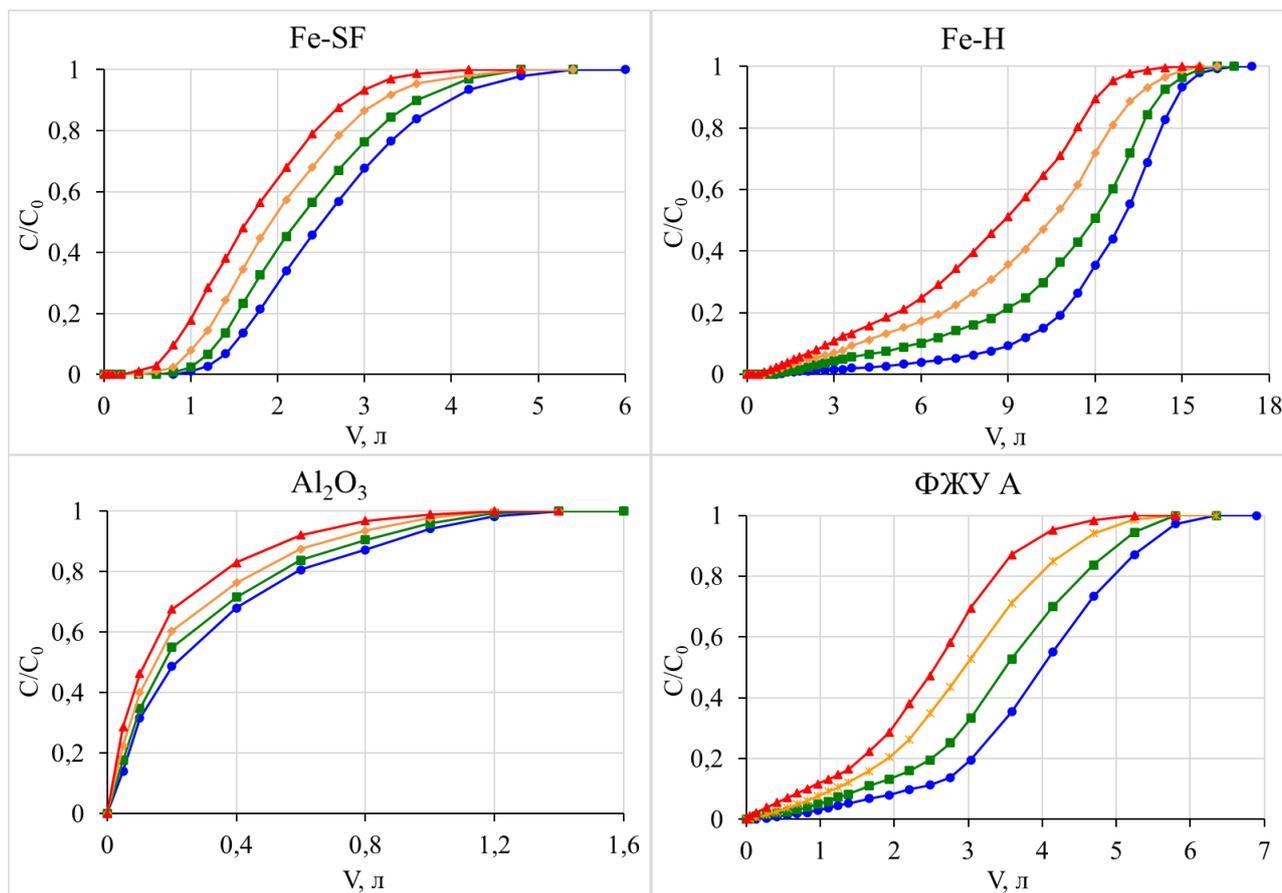
Все эти сорбенты успешно используются для сорбции стронция из некоторых видов РАО. Однако морская вода – очень специфический объект из-за высокого общего содержания солей и высокой концентрации ближайшего аналога стронция – кальция и ряда других микрокомпонентов. При этом параметры сорбции реальной морской воды и искусственной морской воды различаются именно из-за наличия определенных микрокомпонентов, например, изотопов радия, которые сорбируются на этих материалах лучше, чем стронций. Однако, как правило, при приготовлении искусственной морской воды используются только макрокомпоненты. В то же время сорбенты из диоксида марганца широко используются для выделения изотопов радия, тория, плутония и других элементов из морской воды.

Также следует отметить, что емкость сорбентов при сорбции стронция из морской воды на порядок ниже, чем сорбентов при сорбции цезия, что также объясняется конкурентной сорбцией ионов кальция и ряда других микрокомпонентов.

**Сорбция фосфора из морской воды в динамических условиях.** Выходные кривые сорбции фосфора в динамических условиях представлены на рис. 12.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в табл. 11. Показано, что наилучшие результаты ДОЕ по стабильному фосфору показывают сорбенты ФЖУ А, Fe-SF и Fe-N, при этом ПДОЕ по фосфору в разы выше других у сорбентов ФЖУ А и Fe-N.





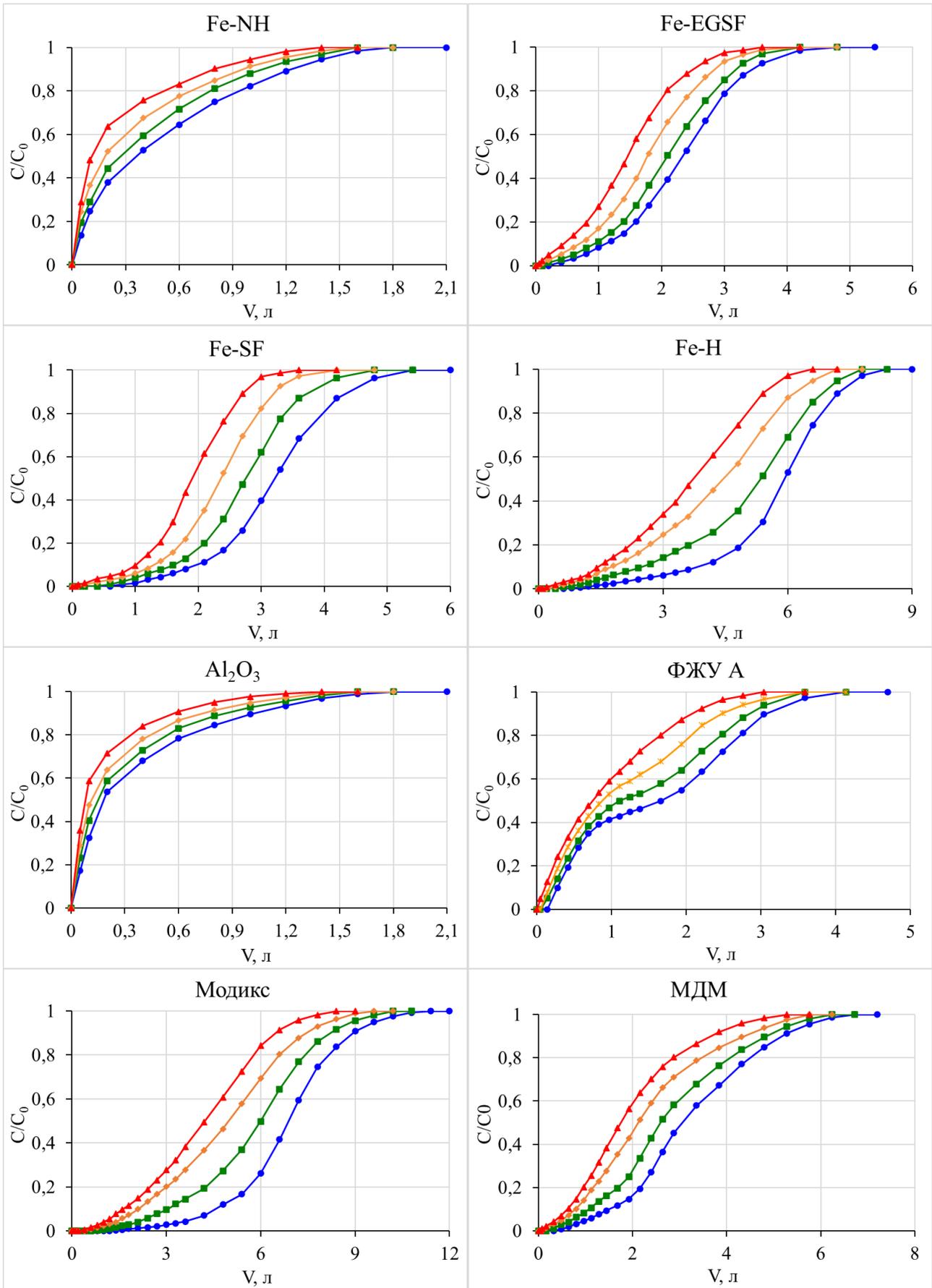
**Рисунок 12.** Выходные кривые сорбции фосфора при различных скоростях пропускания морской воды (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) различными сорбентами ( $V_{сор} = 3$  мл)

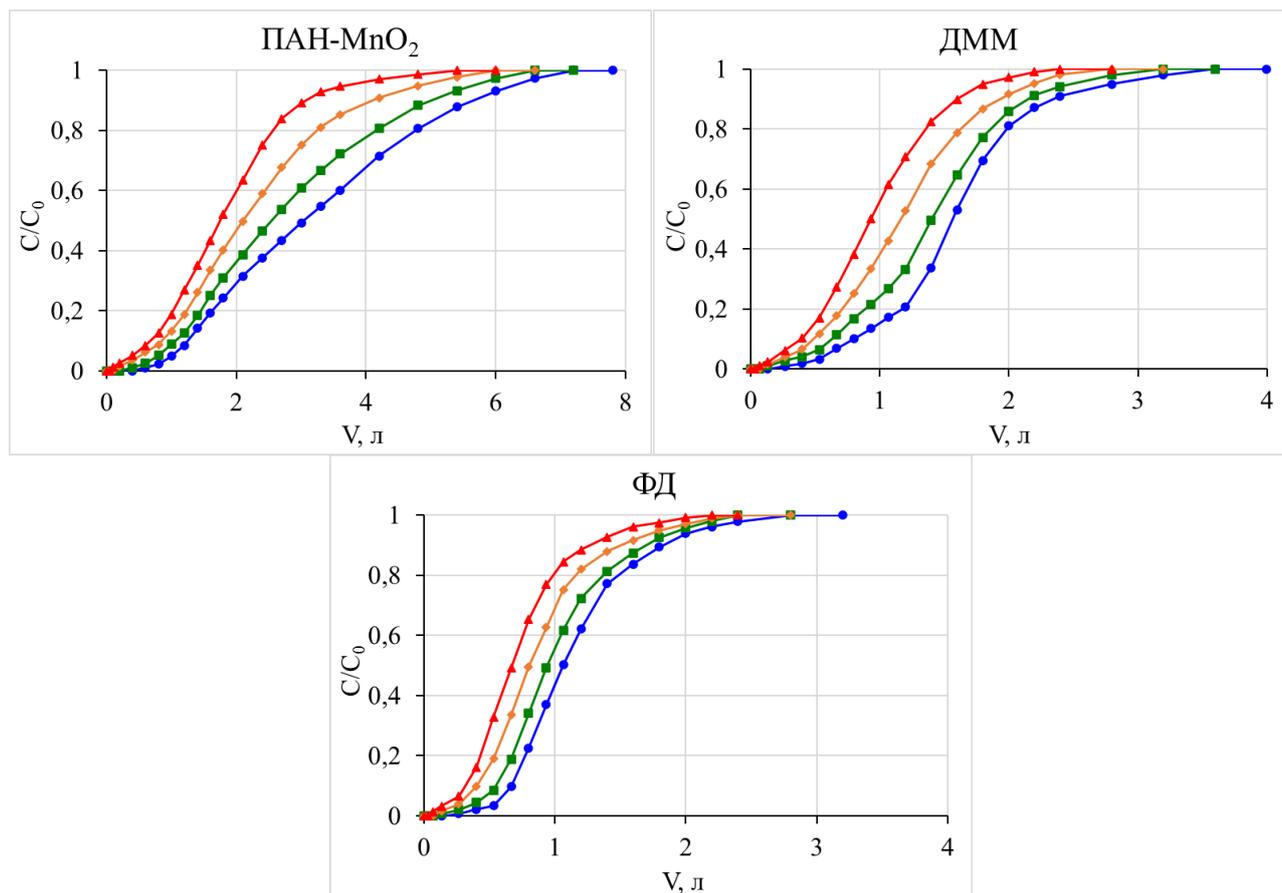
**Таблица 11.** ДОЕ и ПДОЕ сорбентов при извлечении фосфора из морской воды

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г
Fe-NH	3,43	17,4	2,74	15,6	2,23	13,5	1,72	12,7
Fe-EGSF	12,1	75,4	7,53	70,4	4,52	56,0	3,01	50,3
Fe-SF	30,1	92,4	24,1	84,4	18,1	76,0	12,1	67,0
Fe-H	37,5	394	31,3	353	25,0	309	18,8	268
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,72	16,2	1,37	15,0	1,20	13,7	1,03	12,1
ФЖУ А	27,0	358	18,0	313	9,01	265	4,51	224

**Сорбция бериллия из морской воды в динамических условиях.** Выходные кривые сорбции бериллия в динамических условиях представлены на рис. 13. По формам выходных кривых и объему пропущенной морской воды наглядно видно, что сорбенты Модикс, МДМ и Fe-H имеет более высокие емкостные характеристики.

Результаты определения ДОЕ и ПДОЕ изученных сорбентов представлены в табл. 12. Установлено, что наилучшими сорбционными показателями извлечения бериллия к моменту 1%-го проскока бериллия в фильтрат обладают сорбенты Модикс, МДМ, Fe-SF и Fe-H, а к моменту его 100%-го проскока – сорбенты Модикс, МДМ и Fe-H. Также необходимо отметить что величины ДОЕ и ПДОЕ сорбентов на основе гидроксида железа(III) были в целом ниже значений полученных для сорбента Модикс.





**Рисунок 13.** Выходные кривые сорбции бериллия при различных скоростях пропускания морской воды (1 (●), 2 (■), 5 (◆) и 10 (▲) к.о./мин) различными сорбентами ( $V_{\text{сор}} = 3$  мл)

**Таблица 12.** ДОЕ и ПДОЕ сорбентов при извлечении бериллия из морской воды

Сорбент	Скорость пропускания, к.о./мин							
	1		2		5		10	
	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г	ДОЕ, мкг/г	ПДОЕ, мкг/г
Fe-NH	4,43	55,2	3,46	47,6	3,03	42,1	2,60	35,9
Fe-EGSF	34,5	239	17,3	221	8,63	196	4,31	144
Fe-SF	69,0	311	51,8	273	25,9	239	8,63	179
Fe-H	67,6	510	50,7	452	33,8	386	16,9	337
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46	44,4	3,03	38,6	2,60	34,9	2,16	30,1
ФЖУ А	13,2	71,6	8,82	61,6	4,41	50,9	2,21	40,9
Модикс	125	739	93,4	637	62,3	541	41,5	470
МДМ	62,3	460	41,5	407	20,8	346	10,4	298
ДММ	41,5	295	31,1	267	15,6	234	6,23	171
ФД	31,1	229	20,8	180	12,5	157	4,15	135
ПАН-MnO <sub>2</sub>	51,9	378	35,3	334	17,6	285	8,30	241

**В пятой главе** приведены результаты физико-химических испытаний (кинетика, изотерма) исследуемых сорбентов.

**Кинетика сорбции из морской воды.** Результаты исследования кинетики сорбции цезия представлены на рис. 14, стронция – на рис. 15, фосфора – на рис. 16, бериллия – на рис. 17.

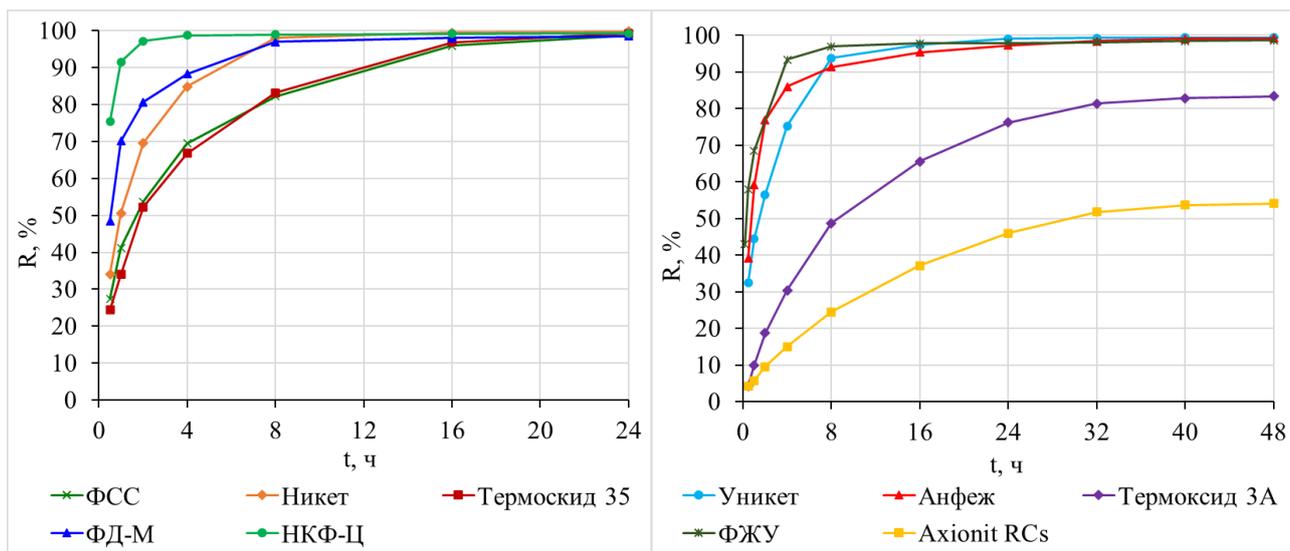


Рисунок 14. Зависимость степени извлечения цезия из морской воды от времени сорбции

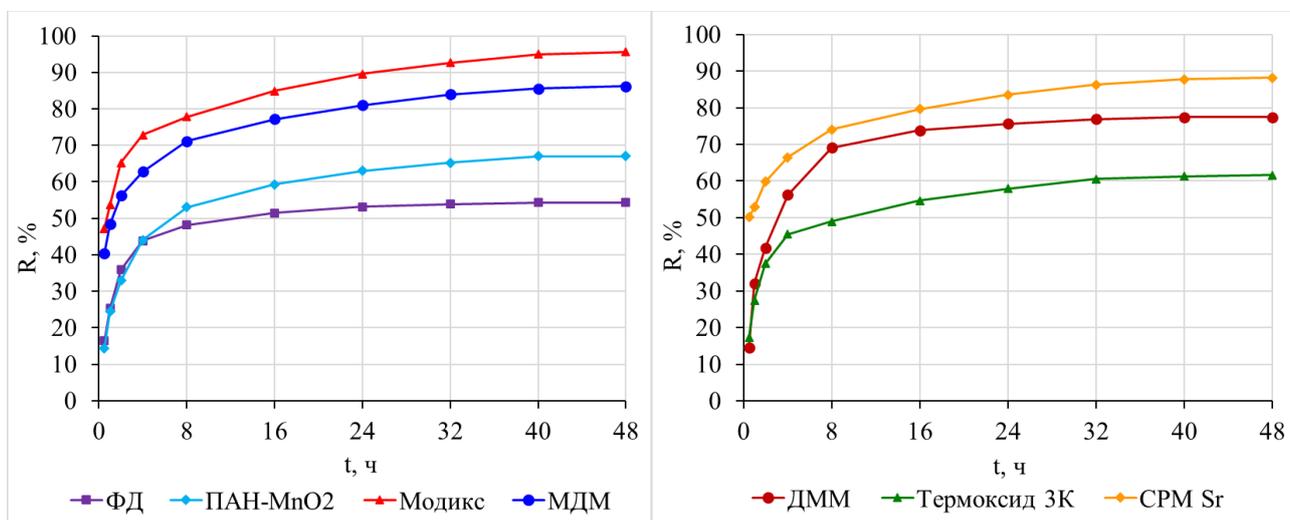


Рисунок 15. Зависимость степени извлечения стронция из морской воды от времени сорбции

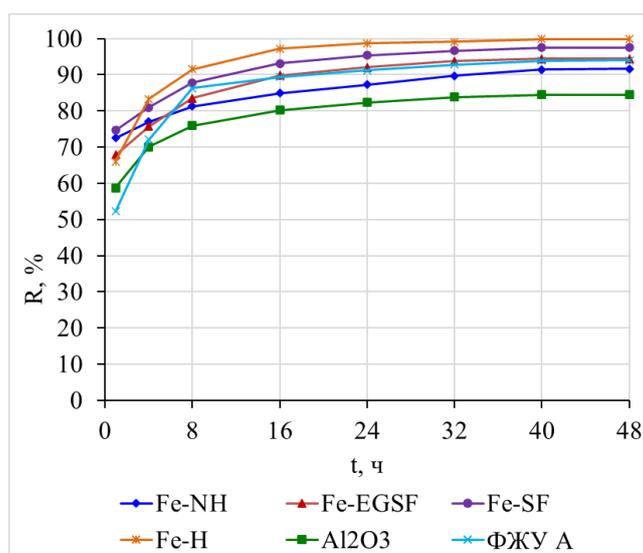
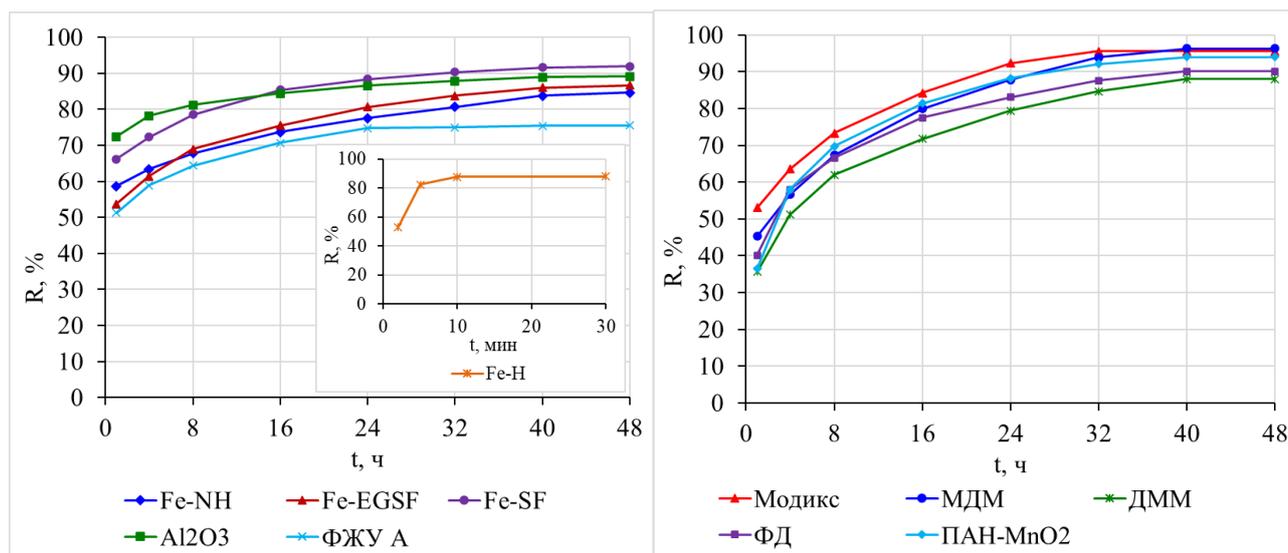


Рисунок 16. Зависимость степени извлечения фосфора из морской воды от времени сорбции



**Рисунок 17.** Зависимость степени извлечения бериллия из морской воды от времени сорбции

Из полученных данных видно, что при извлечении сорбентами Никет, Уникет, ФСС, ФЖУ, ФД-М, Термоксид 35 и НКФ-Ц равновесие достигается менее чем за 24 ч, сорбентами Анфеж, Термоксид 3А и Axionit RCs – за 40 – 48 ч. Большая часть изученных сорбентов извлекает > 98 % цезия из раствора, исключение составляют сорбенты Термоксид 3А ( $R = 83,4$  %) и Axionit RCs ( $R = 54,1$  %).

При извлечении стронция сорбентами ФД, ДММ и ПАН-MnO<sub>2</sub> равновесие достигается за 40 ч, остальными сорбентами – за 48 ч. Сорбент Модикс извлекает > 95 % стронция из раствора, сорбенты МДМ и СРМ-Sr > 86 %, остальные сорбенты < 80 %.

Время достижения сорбционного равновесия при извлечении фосфора для большинства сорбентов составляет 40 – 48 ч. При извлечении бериллия для сорбента Модикс составляет 32 ч, для большинства других сорбентов – 40 – 48 ч, а для сорбента Fe-Н – 10 минут. Данные для сорбента Fe-Н при извлечении бериллия экстремально отличаются от всех изученных сорбентов, поэтому для их верификации эксперимент повторяли несколько раз.

Полученные экспериментальные параметры извлечения цезия, стронция, фосфора и бериллия описывали с помощью кинетических моделей внутрочастичной диффузии, Еловича, псевдо-первого и псевдо-второго порядка (табл. 13).

Как видно установленные коэффициенты корреляции для моделей внутрочастичной диффузии, псевдо-первого порядка и Еловича ниже полученных коэффициентов корреляции для модели псевдо-второго порядка, что указывает на то, что данная модель описывает сорбцию лучше, чем модели внутрочастичной диффузии, псевдо-первого порядка и Еловича.

Кроме того, рассчитанные по уравнению модели псевдо-первого порядка значения равновесной сорбционной емкости  $q_e$  существенно отличаются от экспериментальных  $q_{e, exp}$ . Рассчитанные же по уравнению модели псевдо-второго порядка значения  $q_e$  согласуются с экспериментальными  $q_{e, exp}$ . Таким образом, процесс сорбции лучше описывается теоретическими зависимостями механизма псевдовторого порядка.

Таблица 13. Полученные параметры кинетических моделей сорбции из морской воды

Сорбент	Внутричастичная диффузия			Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок			Модель Еловича			$q_e, \text{exp}$ , мг/г
	$K_1$ , мг/г·ч <sup>0,5</sup>	$c$ , мг/г	$r^2$	$K_1$ , ч <sup>-1</sup>	$q_e$ , мг/г	$r^2$	$K_2$ , г/мг·ч	$q_e$ , мг/г	$r^2$	$\alpha$ , г/мг·ч	$\beta$ , г/мг	$r^2$	
Извлечение цезия													
Анфеж	0,144	1,14	0,663	0,129	0,686	0,963	0,664	1,99	1,00	36,0	4,27	0,872	1,96
Никет	0,288	0,815	0,752	0,345	1,20	0,965	0,512	2,06	0,999	6,62	2,84	0,929	1,97
Уникет	0,223	0,813	0,773	0,197	1,08	0,979	0,396	2,04	1,00	5,69	3,08	0,943	1,96
ФСС	0,329	0,527	0,907	0,203	1,43	0,994	0,262	2,09	0,999	3,20	2,64	0,995	1,95
ФД-М	0,196	1,16	0,676	0,290	0,701	0,929	1,04	1,99	1,00	49,6	4,08	0,873	1,94
Ахionit RCs	0,176	-0,034	0,980	0,109	1,27	0,956	0,062	1,35	0,988	0,360	4,09	0,949	1,07
Термоксид 35	0,356	0,428	0,907	0,219	1,59	0,996	0,216	2,14	0,999	2,45	2,43	0,993	1,96
Термоксид 3А	0,266	0,037	0,946	0,120	1,79	0,986	0,052	2,02	0,996	0,654	2,61	0,982	1,65
НКФ-Ц	0,077	1,67	0,394	0,278	0,133	0,710	5,57	1,97	1,00	$1,14 \cdot 10^6$	9,47	0,609	1,96
ФЖУ	0,129	1,14	0,648	0,128	0,349	0,810	1,87	1,86	1,00	178	5,45	0,899	1,84
Извлечение стронция													
Модикс	0,045	0,325	0,899	0,092	0,267	0,969	1,25	0,608	0,999	12,4	15,0	0,994	0,600
ФД	0,036	0,151	0,758	0,133	0,161	0,967	2,39	0,350	1,00	1,31	19,0	0,936	0,340
МДМ	0,043	0,281	0,902	0,097	0,251	0,981	1,34	0,550	0,999	7,64	15,7	0,997	0,540
ДММ	0,061	0,165	0,785	0,141	0,277	0,968	1,11	0,508	1,00	0,813	11,3	0,951	0,485
Термоксид 3К	0,038	0,159	0,831	0,110	0,221	0,978	1,45	0,398	0,999	1,19	17,1	0,972	0,386
СРМ-Sr	0,038	0,319	0,926	0,104	0,240	0,973	1,51	0,561	0,999	24,4	17,8	0,995	0,552
ПАН- MnO <sub>2</sub>	0,054	0,122	0,876	0,100	0,260	0,977	0,999	0,438	0,999	0,59	13,2	0,990	0,420
Извлечение фосфора													
Fe-NH	0,0004	0,0088	0,975	0,096	0,0032	0,906	89,8	0,0115	0,999	1410	1670	0,981	0,0114
Fe-EGSF	0,0006	0,0084	0,892	0,215	0,0095	0,775	88,2	0,0120	0,999	10,2	1110	0,982	0,0117
Fe-SF	0,0006	0,0084	0,892	0,108	0,0030	0,998	106	0,0119	0,999	61,5	1250	0,982	0,0118
Fe-H	0,0007	0,0088	0,797	0,122	0,0034	0,965	104	0,0129	1,00	3,28	909	0,940	0,0126
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0005	0,0076	0,848	0,203	0,0073	0,788	107	0,0107	0,999	9,43	1250	0,980	0,0105
ФЖУ А	0,0030	0,0124	0,805	0,130	0,0147	0,959	34,8	0,0298	0,999	0,218	256	0,952	0,0293
Извлечение бериллия													
Fe-NH	0,0011	0,0137	0,994	0,078	0,0082	0,927	23,2	0,0224	0,998	4,06	556	0,954	0,0212
Fe-EGSF	0,0014	0,0127	0,968	0,092	0,0102	0,960	25,9	0,0216	0,998	0,627	435	0,983	0,0217
Fe-SF	0,0011	0,0167	0,942	0,095	0,0048	0,957	35,3	0,0242	0,999	12,5	526	0,984	0,0238
Fe-H	0,0403	0,0079	0,840	43,6	0,0453	0,996	3040	0,0241	0,999	16,7	313	0,698	0,0233
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0007	0,0181	0,941	0,105	0,0084	0,971	62,9	0,0225	0,999	15400	909	0,998	0,0223
ФЖУ А	0,0008	0,0075	0,897	0,126	0,0047	0,985	109	0,0123	0,999	4,45	1000	0,987	0,0122
Модикс	0,0019	0,0129	0,933	0,108	0,0132	0,980	18,3	0,0259	0,998	0,136	313	0,974	0,0247
МДМ	0,0023	0,0103	0,965	0,093	0,0158	0,973	11,8	0,0264	0,996	0,065	270	0,975	0,0249
ДММ	0,0023	0,0086	0,954	0,083	0,0142	0,988	12,0	0,0242	0,996	0,039	270	0,992	0,0228
ФД	0,0021	0,0103	0,930	0,090	0,0132	0,990	15,3	0,0245	0,998	0,066	286	0,997	0,0233
ПАН- MnO <sub>2</sub>	0,0024	0,0098	0,904	0,104	0,0156	0,991	13,8	0,0257	0,999	0,044	250	0,994	0,0243

Из рассчитанных значений константы скорости псевдо-второго порядка  $K_2$ , видно что самое высокое значение константы скорости при сорбции цезия установлено для сорбента НКФ-Ц – 5,57 г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 16 ч), при сорбции стронция – для сорбента ФД –

2,39 г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 40 ч), при сорбции фосфора – для сорбентов Fe-SF, Fe-H и  $Al_2O_3$  > 100 г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 40 ч), при сорбции бериллия – для сорбента Fe-H – 3040 г/мг·ч (время достижения сорбционного равновесия 10 мин).

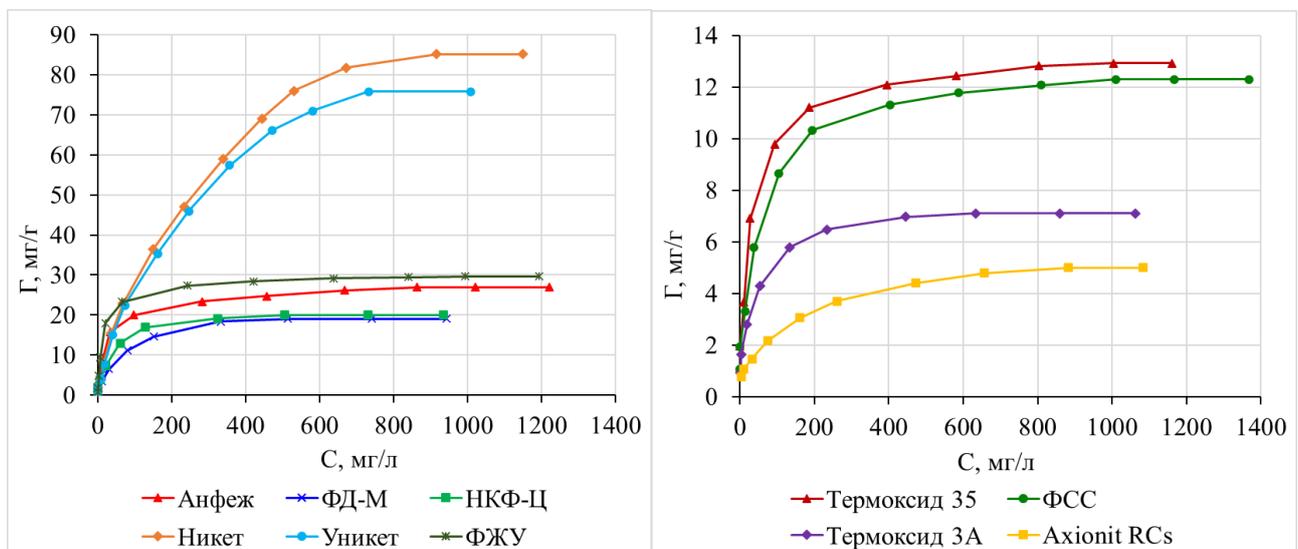
**Изотерма сорбции из морской воды.** Результаты исследования изотермы сорбции цезия представлены на рис. 18, стронция – на рис. 19, фосфора – на рис. 20, бериллия – на рис. 21.

Установлено, что максимальная емкость большинства сорбентов при извлечении цезия достигается при равновесной концентрации цезия в растворе более 800 мг/л. Наибольшую емкость по цезию > 75 мг/г имеют сорбенты Никет и Уникет, сорбенты ФЖУ и Анфеж > 25 мг/г, сорбенты НКФ-Ц и ФД-М > 19 мг/г, остальные < 14 мг/г.

Максимальная емкость большинства сорбентов при извлечении стронция достигается при равновесной концентрации стронция в растворе более 40 мг/л. Наибольшую емкость по стронцию  $\approx$  8 мг/г имеет сорбент Модикс, сорбент МДМ  $\approx$  6 мг/г, сорбент СРМ-Sr > 4,5 мг/г, остальные < 3,5 мг/г.

Максимальная емкость сорбентов по фосфору устанавливается при равновесной концентрации фосфора в растворе более 0,4 мг/л, по бериллию – при равновесной концентрации бериллия в растворе более 2 мг/л. Наибольшую емкость по фосфору имеют сорбенты ФЖУ А и Fe-H (> 0,37 мг/г), по бериллию – сорбенты Модикс и Fe-H (> 0,69 мг/г).

Полученные экспериментальные параметры обрабатывались с помощью линейризации по уравнениям Ленгмюра в координатах  $1/q_e - 1/C_e$ , Фрейндлиха в координатах  $\lg q_e - \lg C_e$  и Дубинина – Радушкевича в координатах  $\ln q_e - \varepsilon^2$  (табл. 14). Установлено, что полученные данные извлечения цезия, фосфора и бериллия всеми изученными сорбентами и стронция сорбентами Модикс и МДМ хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Ленгмюра, а извлечения стронция остальными сорбентами – уравнением изотермы сорбции Фрейндлиха.



**Рисунок 18.** Изотермы сорбции цезия из морской воды

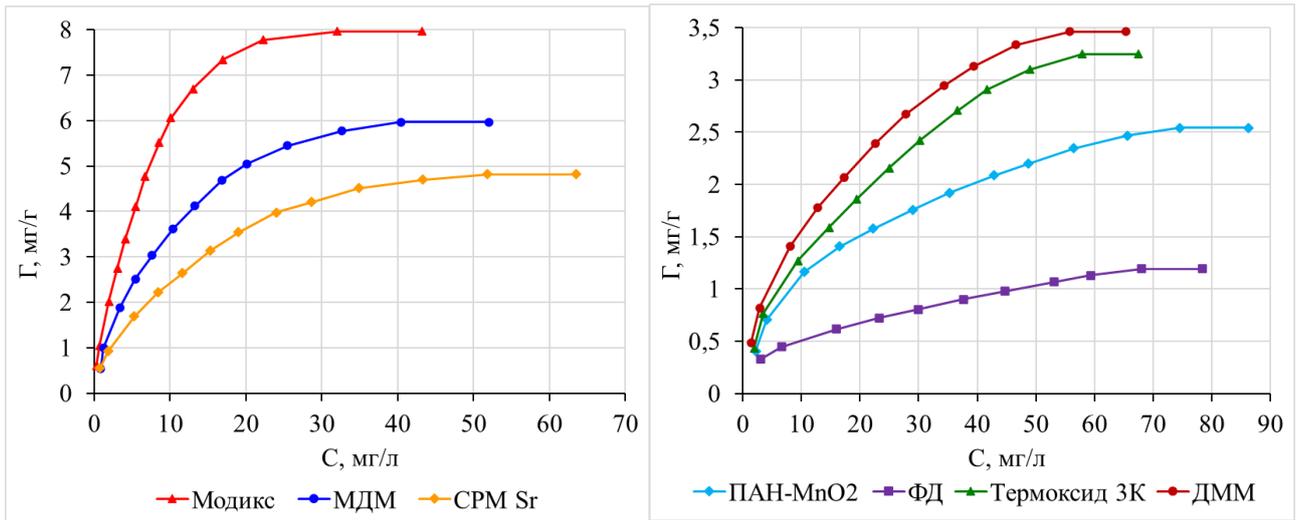


Рисунок 19. Изотермы сорбции стронция из морской воды

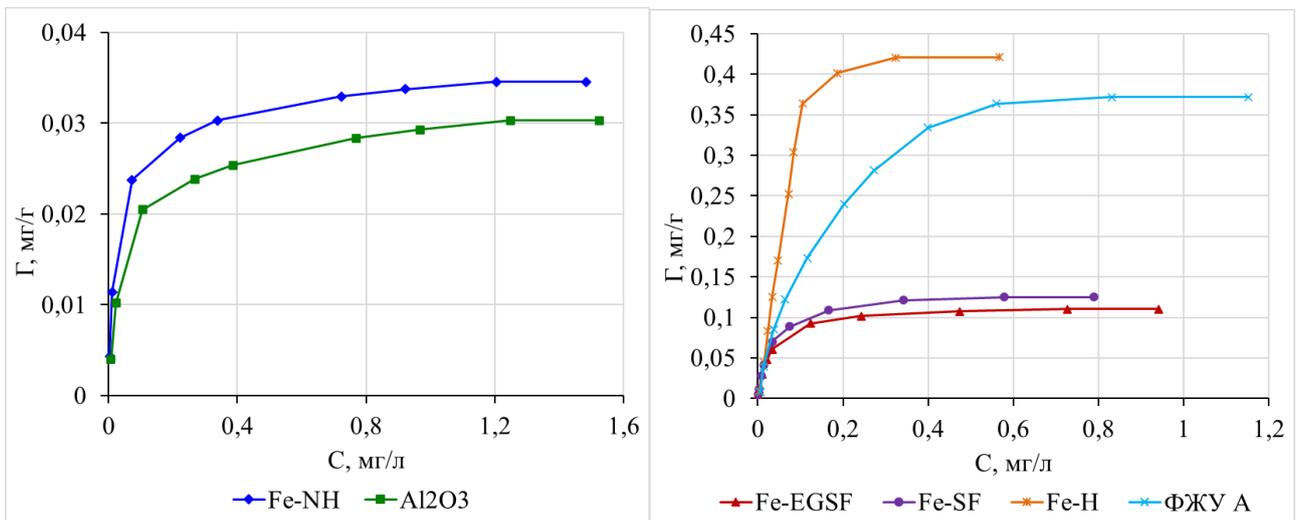


Рисунок 20. Изотермы сорбции фосфора из морской воды

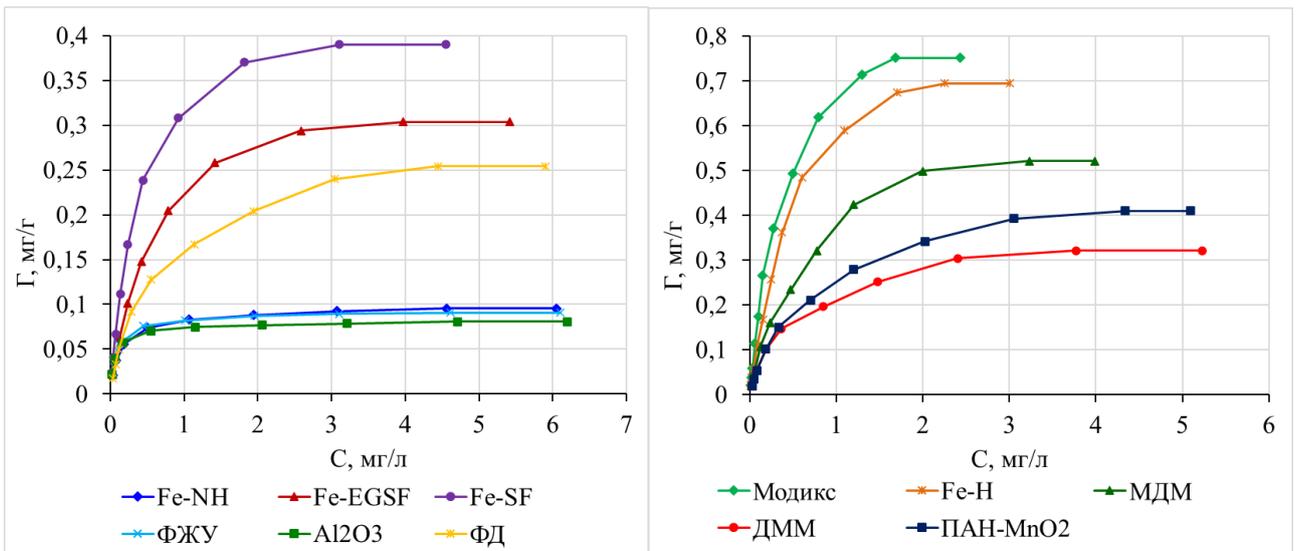


Рисунок 21. Изотермы сорбции бериллия из морской воды

Таблица 14. Параметры изотерм сорбции из морской воды

Сорбент	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха			Изотерма Дубинина-Радушкевича			
	$q_m$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$r^2$	$K_F$ , мг/г	$n$	$r^2$	$g_m$ , мг/г	$\beta$ , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	$E$ , кДж/моль	$r^2$
Извлечение цезия										
Анфеж	27,3	0,035	0,999	3,66	3,20	0,879	25,1	0,029	4,15	0,990
Никет	85,5	0,006	0,999	1,35	1,56	0,985	57,8	0,060	2,89	0,891
Уникет	76,3	0,006	0,999	1,19	1,53	0,989	54,2	0,062	2,84	0,888
ФСС	12,3	0,027	0,996	1,91	3,46	0,914	11,6	0,040	3,54	0,961
ФД-М	19,2	0,020	0,991	1,63	2,48	0,944	17,1	0,043	3,41	0,940
Ахionit RCs	5,02	0,012	0,981	0,471	2,82	0,971	4,40	0,076	2,56	0,886
Термоксид 35	13,0	0,039	0,998	2,67	4,05	0,879	12,3	0,029	4,15	0,988
Термоксид 3А	7,23	0,033	0,991	1,44	3,80	0,941	6,71	0,035	3,78	0,961
НКФ-Ц	20,2	0,032	0,995	2,18	2,60	0,929	18,4	0,032	3,95	0,973
ФЖУ	29,9	0,067	0,999	4,18	3,18	0,901	25,4	0,011	6,65	0,959
Извлечение стронция										
Модикс	8,10	0,208	0,984	1,48	1,79	0,966	9,60	0,016	5,59	0,986
ФД	1,22	0,081	0,939	0,192	2,33	0,995	1,17	0,025	4,47	0,911
МДМ	6,02	0,161	0,986	1,01	1,92	0,982	6,54	0,018	5,27	0,984
ДММ	3,57	0,099	0,975	0,496	2,01	0,997	3,53	0,022	4,77	0,959
Термоксид 3К	3,31	0,084	0,963	0,393	1,89	0,998	3,23	0,024	4,56	0,935
СРМ-Sr	4,96	0,121	0,980	0,736	1,96	0,984	5,11	0,020	5,00	0,973
ПАН-MnO <sub>2</sub>	2,58	0,089	0,978	0,402	2,29	0,996	2,48	0,023	4,66	0,956
Извлечение фосфора										
Fe-NH	0,035	39,3	0,995	0,040	3,10	0,888	0,050	0,0043	10,8	0,946
Fe-EGSF	0,111	38,8	0,999	0,195	2,14	0,896	0,218	0,0055	9,53	0,957
Fe-SF	0,126	34,7	0,999	0,260	1,95	0,908	0,273	0,0059	9,21	0,961
Fe-H	0,425	6,02	0,997	1,40	1,28	0,884	1,96	0,0100	7,07	0,951
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,030	20,6	0,999	0,034	2,76	0,904	0,046	0,0052	9,81	0,958
ФЖУ А	0,384	8,32	0,996	0,468	1,94	0,949	0,976	0,0096	7,22	0,957
Извлечение бериллия										
Fe-NH	0,096	7,48	0,999	0,073	3,47	0,886	0,105	0,0080	7,91	0,979
Fe-EGSF	0,304	2,28	0,999	0,192	1,78	0,956	0,349	0,0146	5,85	0,998
Fe-SF	0,392	3,04	0,999	0,290	1,75	0,948	0,471	0,0133	6,13	0,997
Fe-H	0,712	2,24	0,999	0,506	1,50	0,962	0,871	0,0148	5,81	0,995
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,081	14,3	0,998	0,067	4,56	0,842	0,088	0,0059	9,21	0,955
ФЖУ А	0,091	13,1	0,999	0,075	5,95	0,866	0,101	0,0068	8,57	0,940
Модикс	0,761	2,91	0,997	0,646	1,50	0,956	1,01	0,0138	6,02	0,996
МДМ	0,530	1,95	0,999	0,314	1,60	0,963	0,600	0,0152	5,74	0,997
ДММ	0,323	2,58	0,999	0,186	1,94	0,952	0,353	0,0135	6,09	0,998
ФД	0,256	2,07	0,999	0,136	1,96	0,954	0,272	0,0146	5,85	0,999
ПАН-MnO <sub>2</sub>	0,415	1,83	0,999	0,215	1,75	0,963	0,441	0,0152	5,74	0,998

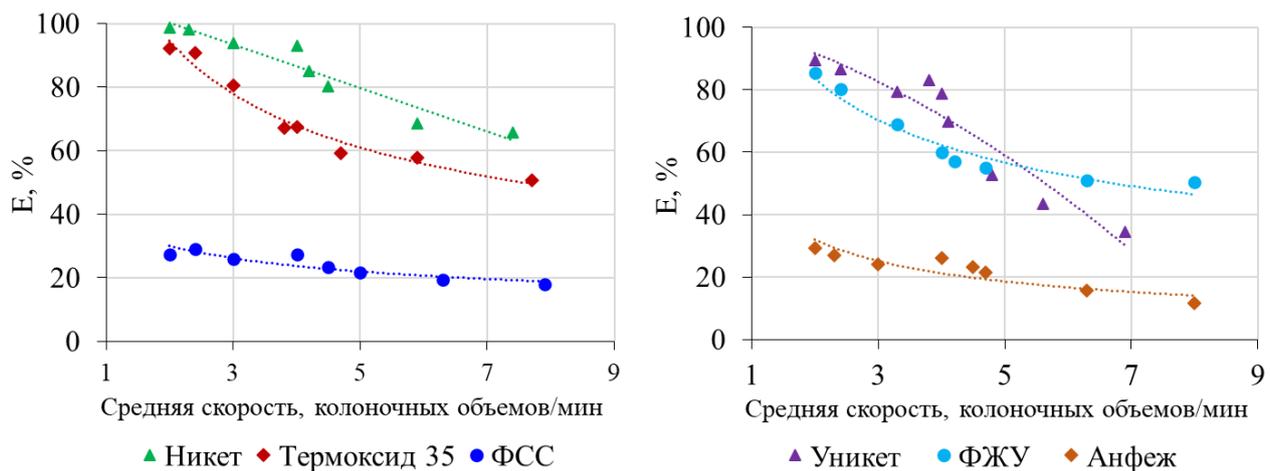
На основании проведенных лабораторных исследований и обзора литературных данных были выбраны эффективные сорбционные материалы для выделения радионуклидов из больших объемов (200 – 6000 л) морской воды в экспедиционных условиях:

– техногенного радионуклида <sup>137</sup>Cs – ферроцианидные сорбенты Анфеж, Никет, Уникет, ФЖУ, ФСС, Термоксид 35;

- техногенного радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  и природных радионуклидов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$
- сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (СРМ-Sr) и сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН-MnO<sub>2</sub>);
- космогенного радионуклида  $^7\text{Be}$  и природных радионуклидов  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{Th}$  – сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН-MnO<sub>2</sub>) и гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-H);
- космогенных радионуклидов  $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  – сорбенты на основе гидроксида железа(III) (Fe-SF, Fe-H, ФЖУ А), а также гранулированный оксид алюминия.

В шестой главе приведены результаты масштабирования и оптимизации применения сорбционных систем в ходе морских экспедиционных исследований и решения практических задач.

**Масштабирование и оптимизация извлечения  $^{137}\text{Cs}$  различными сорбентами.** В ходе экспедиционных исследований проведена оценка возможности и эффективности извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды сорбентами, выбранными в ходе лабораторных испытаний. Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  представлена на рис. 22.



**Рисунок 22.** Зависимость эффективности извлечения (E, %)  $^{137}\text{Cs}$  от скорости пропускания морской воды (одноколоночный метод, объем сорбентов – 50 мл, объем морской воды – 250 л)

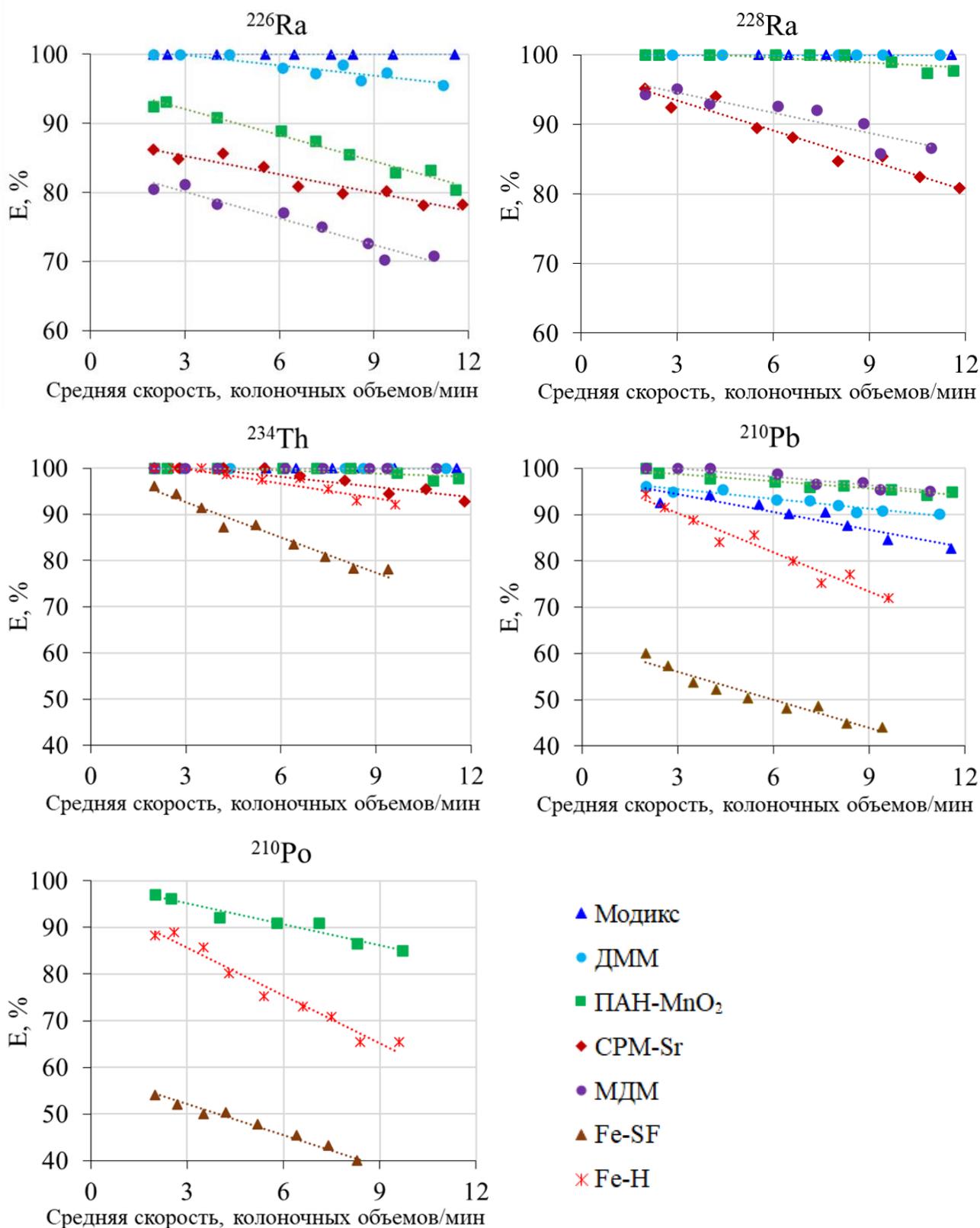
Наглядно видно, что с увеличением скорости пропускания эффективность извлечения  $^{137}\text{Cs}$  падает. Оптимальная скорость пропускания морской воды для изученных сорбентов составляет 2 к.о./мин. При данной скорости сорбция цезия на сорбентах Никет, Уникет и Термоксид 35 протекает с эффективностью 90–100%.

По полученным результатам разработана методика извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды. Для использования рекомендуется сорбент Термоксид 35, т.к. из трех наилучших сорбентов он имеет наименьшее гидродинамическое сопротивление и наиболее удобен с практической точки зрения при засыпке и освобождении колонки. Дальнейшие исследования по концентрированию  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды выполнялись по разработанной методике.

**Масштабирование и оптимизация извлечения природных и космогенных радионуклидов различными сорбентами.** В ходе

экспедиционных исследований проведено исследование возможности и эффективности извлечения радионуклидов различной природы из морской воды.

Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения природных радионуклидов представлены на рис. 23.



**Рисунок 23.** Зависимость эффективности извлечения (E, %) природных радионуклидов от скорости пропускания морской воды (двухколоночный метод, две колонки с сорбентами по 50 мл, объем морской воды – 250 л)

Наглядно видно, что изотопы  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  эффективно извлекаются сорбентами на основе диоксида марганца (Модикс, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) при скорости пропускания морской воды 2 – 6 к.о./мин.

Для извлечения  $^{234}\text{Th}$  эффективными являются практически все изученные сорбенты, а именно сорбенты на основе диоксида марганца (Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$ ) и гидроксида железа(III) (Fe-Н), а также сорбент СРМ-Sr, во всем изученном диапазоне скоростей пропускания морской воды.

$^{210}\text{Pb}$  наиболее эффективно извлекается сорбентами Модикс, МДМ, ДММ, ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н при скорости пропускания морской воды 2 – 4 к.о./мин. Однако для оценки параметров седиментации взвешенного вещества необходимо определение и  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ . Поэтому для волокнистых сорбентов была исследована эффективность извлечения  $^{210}\text{Po}$ , благодаря возможности его смывки с данных сорбентов и определению  $\alpha$ -спектрометрически после радиохимической подготовки. Наглядно видно, что для комплексного определения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  наилучшим образом подходят полученные нами сорбенты ПАН- $\text{MnO}_2$  и Fe-Н.

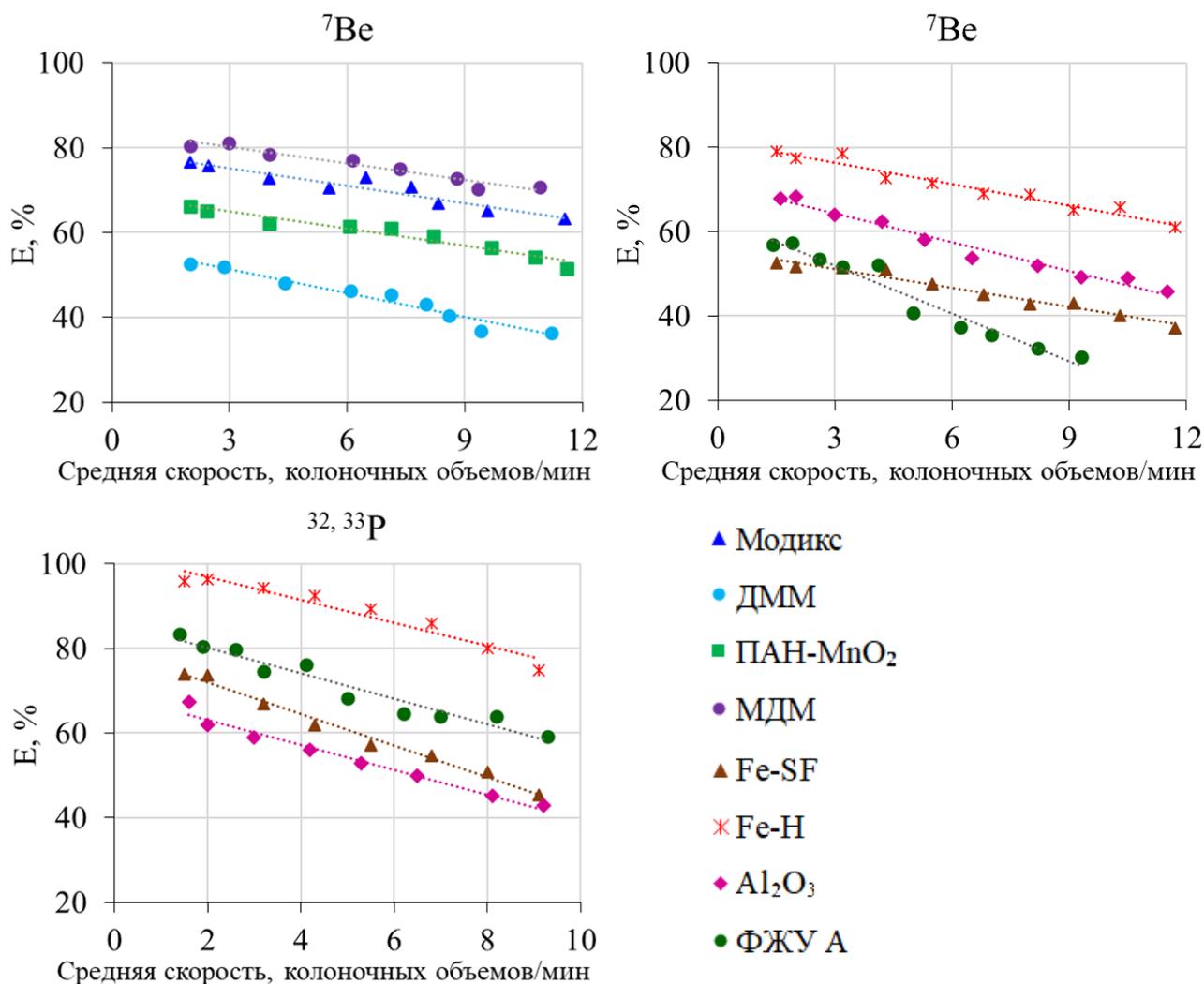
Результаты изучения влияния скорости пропускания морской воды на эффективность извлечения космогенных радионуклидов представлены на рис. 24.

Установлено, что наибольшая эффективность сорбции фосфора достигается при использовании сорбента Fe-Н при скорости пропускания морской воды 2 – 4 к.о./мин.

Оптимальной скоростью пропускания морской воды для извлечения  $^7\text{Be}$  является 2 – 3 к.о./мин. Наилучшую эффективность сорбции  $^7\text{Be}$  из морской воды показывают сорбенты Модикс, МДМ и Fe-Н.

Одновременное извлечение ряда радионуклидов сорбентами дает возможность их комплексного определения в одной пробе. Так в результате измерения пробы сорбента на гамма-спектрометре концентрации радионуклидов  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$  определяются по разным пикам. Однако необходимо отметить, что эффективно и достоверно разделить пики бериллия и радия в образцах сорбентов на диоксиде марганца возможно только на гамма-спектрометрическом оборудовании с детектором из особо чистого германия, что для ряда лабораторий бывает затруднительно. Для сорбентов на основе гидроксида железа(III) отсутствуют проблемы по разделению пиков бериллия и радия, т.к. радий данными сорбентами не извлекается, что позволяет использовать для эффективного анализа  $^7\text{Be}$  даже сцинтилляционные гамма-спектрометры.

По полученным результатам разработаны методики извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды с использованием синтезированных нами сорбентов на основе ПАН-волокна. Выбор данных сорбентов объясняется их установленной эффективностью и практическим отсутствием для них гидродинамического сопротивления, что позволяет пропускать морскую воду с большой скоростью, а также простотой работы с ними в экспедиционных условиях. Основные параметры разработанных методик представлены в табл. 15.



**Рисунок 24.** Зависимость эффективности извлечения (E, %) космогенных радионуклидов от скорости пропускания морской воды (одноколоночный метод, объем сорбента 50 мл, объем морской воды – 250 л)

**Таблица 15.** Параметры разработанных методик извлечения природных и космогенных радионуклидов из морской воды

Извлекаемые радионуклиды	Природные					Космогенные		
	${}^{226}\text{Ra}$	${}^{228}\text{Ra}$	${}^{234}\text{Th}$	${}^{210}\text{Pb}$	${}^{210}\text{Po}$	${}^7\text{Be}$	${}^{32}\text{P}$	${}^{33}\text{P}$
Период полураспада	1600 лет	5,75 лет	24,1 сут	22,2 года	138,4 сут	53,3 сут	14,3 сут	25,3 сут
Активность в Черном море, Бк/м <sup>3</sup>	0,3 – 2		8 – 22	0,5 – 3	0,2 – 1,5	1 – 12	0,02 – 0,1	
Схема сорбционного концентрирования	двукколоночная		двукколоночная	двукколоночная		одноколоночная или двукколоночная	одноколоночная	
Необходимый объем морской воды, л	200 – 250		250 – 1000	200 – 250		250 – 1000	1000 – 3000	
Скорость пропускания морской воды, колоночных объемов/мин	2 – 6		4 – 8	2 – 4		2 – 3	1 – 4	
Выбранный сорбент	ПАН-MnO <sub>2</sub>		Fe-H	Fe-H		Fe-H	Fe-H	
Объем сорбента (в одной колонке), мл	50		50 – 200	50		50 – 200	200 – 600	

Из особенностей разработанных методик необходимо отметить увеличенный объем проб для концентрирования ряда радионуклидов. Так для

извлечения  $^{234}\text{Th}$  объем пробы составляет 250 – 1000 л и зависит от величины временного интервала между концентрированием и измерением проб, т.к. период полураспада  $^{234}\text{Th}$  составляет всего 24,1 дня, то при участии в длительной экспедиции временной интервал между концентрированием и измерением проб может составить более месяца и тогда необходимы пробы большего объема. Аналогично для  $^7\text{Be}$ , т.к. его период полураспада составляет всего 53,3 дня.

Для извлечения  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  предлагается пропускать 1000 – 3000 л морской воды. Большие объемы проб здесь обусловлены не только малыми периодами полураспада 14,3 и 25,3 суток соответственно, но и низкими значениями активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в морской воде 0,02 – 0,1 Бк/м<sup>3</sup>.

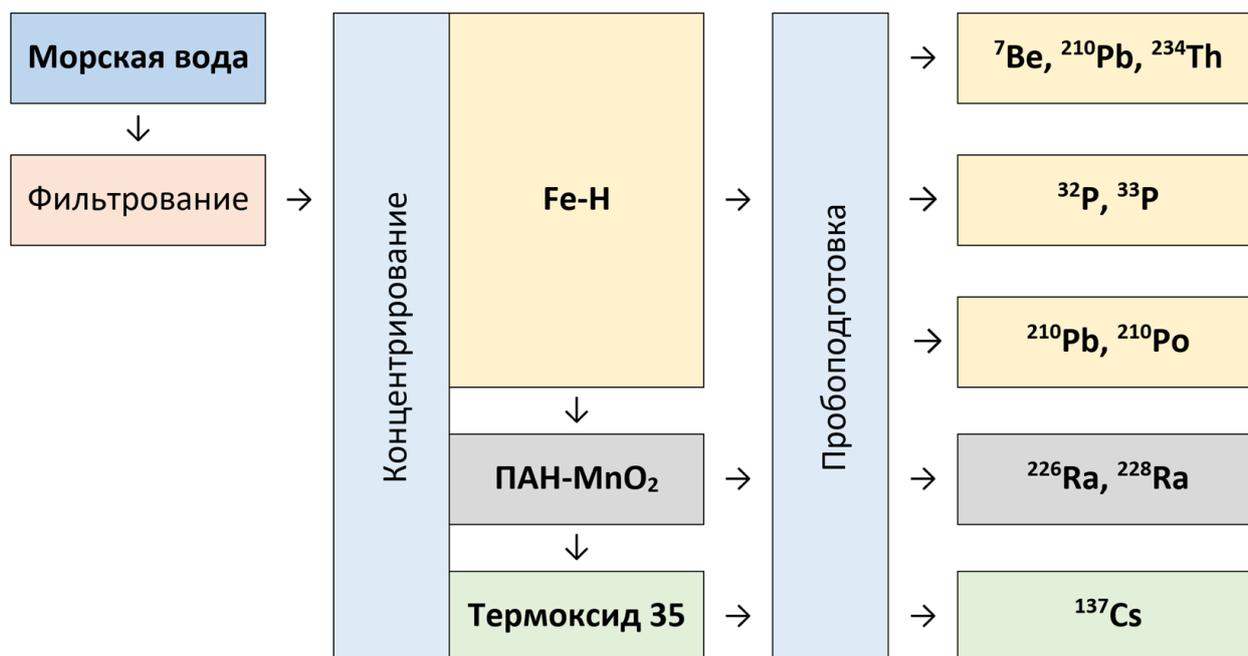
Кроме того, на основе полученных данных был разработан новый комплексный метод, позволяющая извлекать широкий спектр радионуклидов из одной пробы морской воды путем последовательной установки трех сорбентов (рис. 25):

1) Fe-H – для извлечения и определения  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{234}\text{Th}$ , либо  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$ , либо  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  (из-за разности в пробоподготовке определить все радионуклиды одновременно в одном образце не представляется возможным, однако после  $\gamma$ -спектрометрического определения  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{234}\text{Th}$  возможна последующая обработка счетного образца для определения  $^{210}\text{Po}$  альфа-спектрометрически);

2) ПАН-MnO<sub>2</sub> – для извлечения и определения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ ;

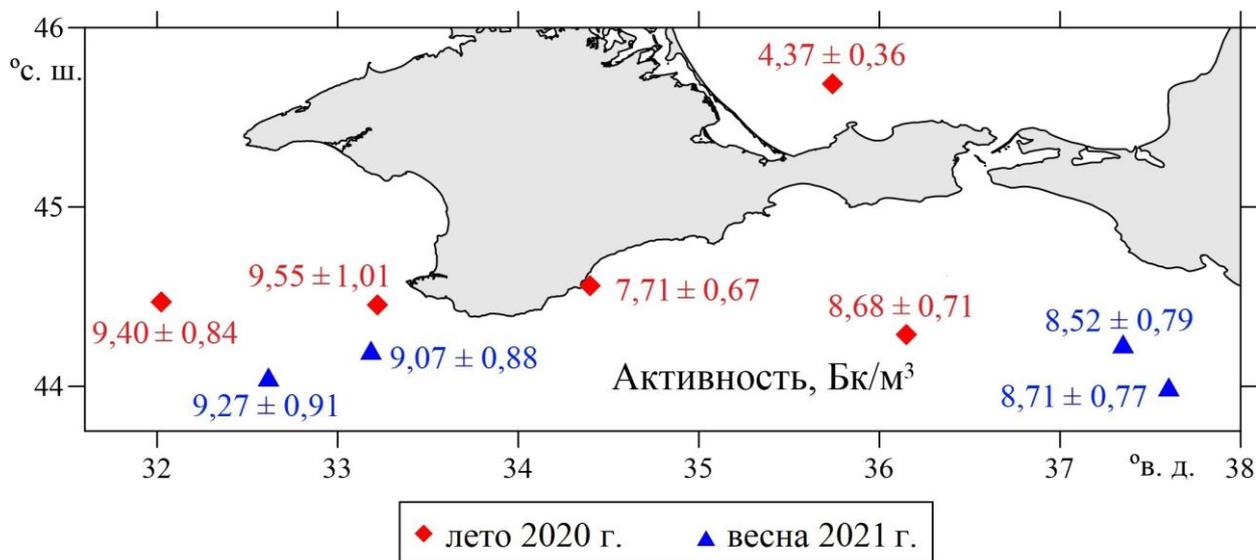
3) Термоксид 35 – для извлечения и определения  $^{137}\text{Cs}$ .

Дальнейшие исследования по концентрированию природных и космогенных радионуклидов из морской воды выполнялись по разработанным методикам.



**Рисунок 25.** Комплексная методика концентрирования и определения радионуклидов в морской воде

**Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в Черном море.** Результаты исследования распределения  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного и Азовского морей, полученные летом 2020 г. и весной 2021 г., показаны на рис. 26.



**Рисунок 26.** Значения удельной активности  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного и Азовского морей, полученные летом 2020 г. и весной 2021 г.

Повышенные величины объемной активности  $^{137}\text{Cs}$  наблюдались в западной части исследуемого района, пониженные – в восточной. Такая пространственная изменчивость может быть связана с различием в удаленности от источника поступления – р. Днепр.

Необходимо отметить, что определение активности  $^{137}\text{Cs}$  в Черном море проводилось многими научными группами с момента аварии на Чернобыльской АЭС. Однако проведенные исследования отличаются точностью, детальное исследование распределения  $^{137}\text{Cs}$  с отбором большого количества проб не проводилось. В ряде исследований использовались малоэффективные сорбенты.

Поэтому весной 2022 года нами было получено подробное распределение  $^{137}\text{Cs}$  вдоль южного берега Крыма, было отобрано и обработано 28 проб (рис. 27). Однако, к сожалению, в связи с ограничением выхода в эти территории, к изучению была доступна ограниченная площадь Черного моря, не проводился отбор и измерения проб западной части Черного моря, где наблюдаются обычно повышенные значения активности  $^{137}\text{Cs}$ . Величина активности  $^{137}\text{Cs}$  изменялась по пространству в интервале  $7,33 - 10,4 \text{ Бк/м}^3$  и составляла в среднем  $9,01 \pm 0,87 \text{ Бк/м}^3$ .

Согласно литературным данным, активность  $^{137}\text{Cs}$  в Черном море составляла  $20,0 \pm 1,1 \text{ Бк/м}^3$  в 2007 году,  $17,1 \pm 0,9 \text{ Бк/м}^3$  в 2013 году,  $14,4 \pm 1,3 \text{ Бк/м}^3$  в 2015 году. Полученные нами данные согласуются с литературными с учетом периода полууменьшения активности  $^{137}\text{Cs}$ , который, согласно литературным данным, составляет 8,6 лет за период 1987 – 2011 гг. Снижение активности  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое вод Черного моря связано с его радиоактивным распадом и проникновением в нижерасположенные слои.

Таким образом, повышение активности  $^{137}\text{Cs}$  в изученном районе не были установлены. Однако постоянный мониторинг техногенных радионуклидов является актуальной и важной задачей.

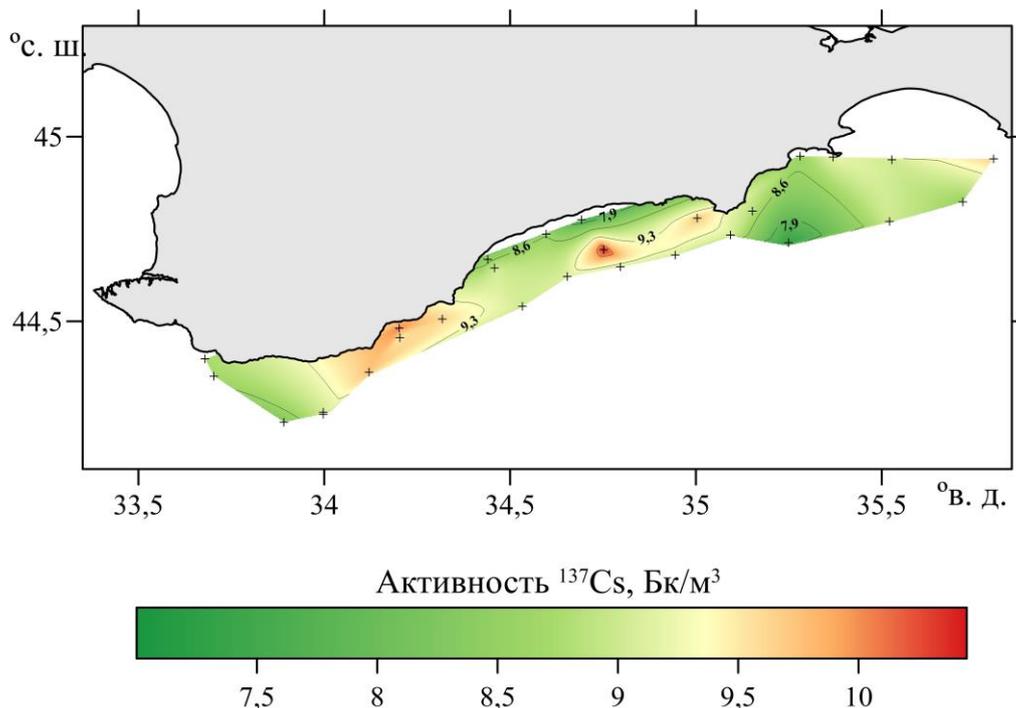


Рисунок 27. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое (до 3 м) акватории Крымского полуострова (весна 2022 г.)

*Распределение  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  в акватории Гераклейского полуострова.* Проведена оценка распределение  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  (рис. 28). Изучение распределения  $^{228}\text{Ra}$  для Черного моря выполнено впервые.

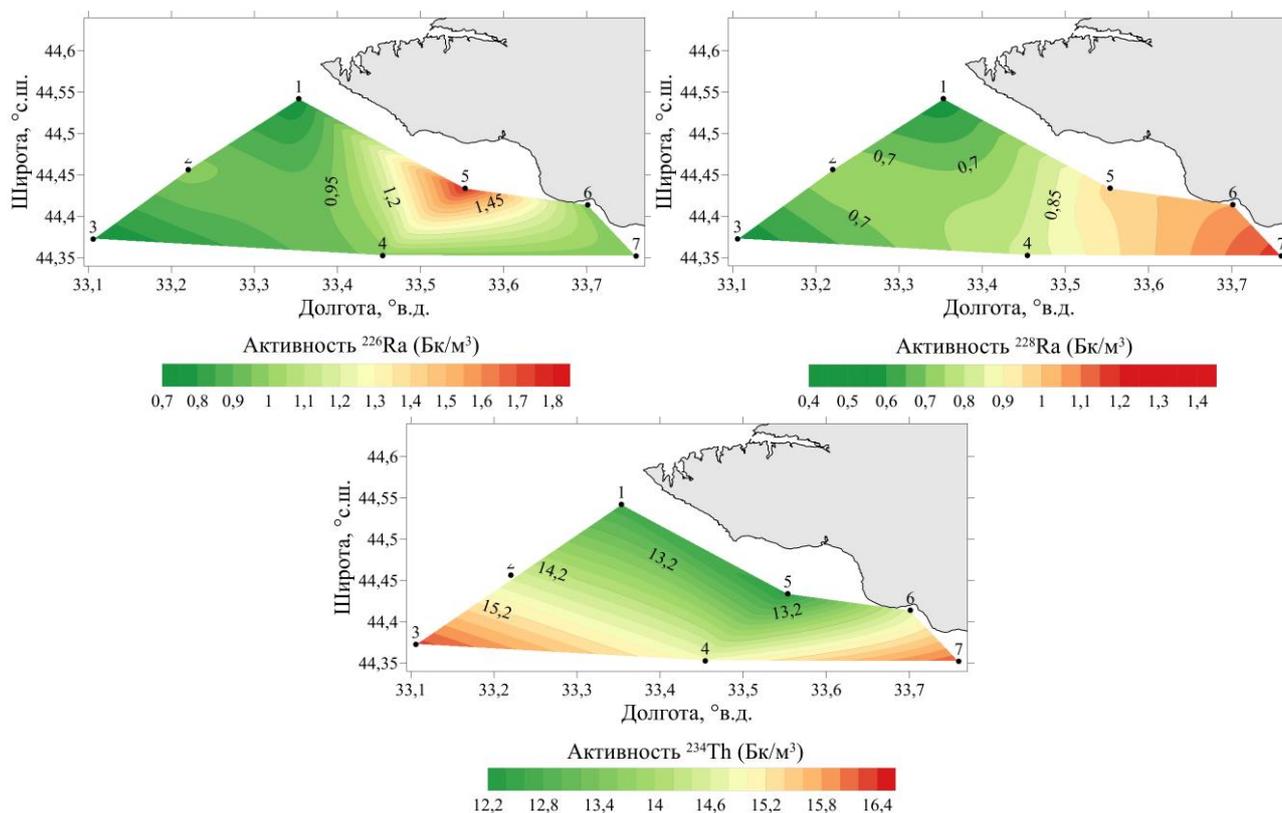


Рисунок 28. Распределение  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  в районе Гераклейского полуострова

Наиболее высокие значения  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  наблюдаются в прибрежных районах: выходе из Балаклавской бухты и обусловлены выбросом канализационных вод Балаклавы в открытое море (более 3 млн. м<sup>3</sup>/год), а также в районе мыса Айя и обусловлены наличием в этом районе известных источников субмаринной разгрузки подземных вод.

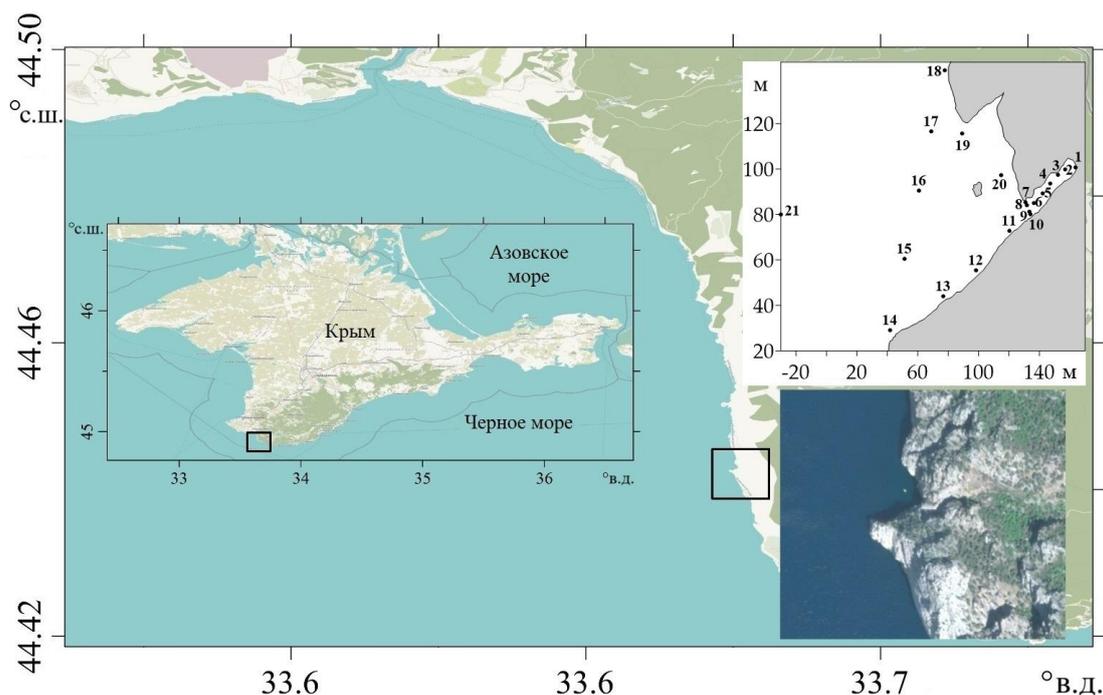
Согласно литературным данным концентрация  $^{238}\text{U}$  в морской воде составляет 24 – 25 Бк/м<sup>3</sup> для различных районов Черного моря. В ряде работ были предложены зависимости концентрации  $^{238}\text{U}$  от солёности. Изотоп  $^{234}\text{Th}$  находится в радиоактивном равновесии с  $^{238}\text{U}$ , однако адсорбируется на взвешенном веществе, что уменьшает его концентрацию в морской воде. Полученные результаты распределения  $^{234}\text{Th}$  коррелируют с данными по распределению взвешенного вещества. Наглядно видно, что с удалением от берега и жилых прибрежных районов активность тория увеличивается в связи с уменьшением количества взвешенного вещества.

### *Изучение субмаринной разгрузки подземных вод у мыса Айя.*

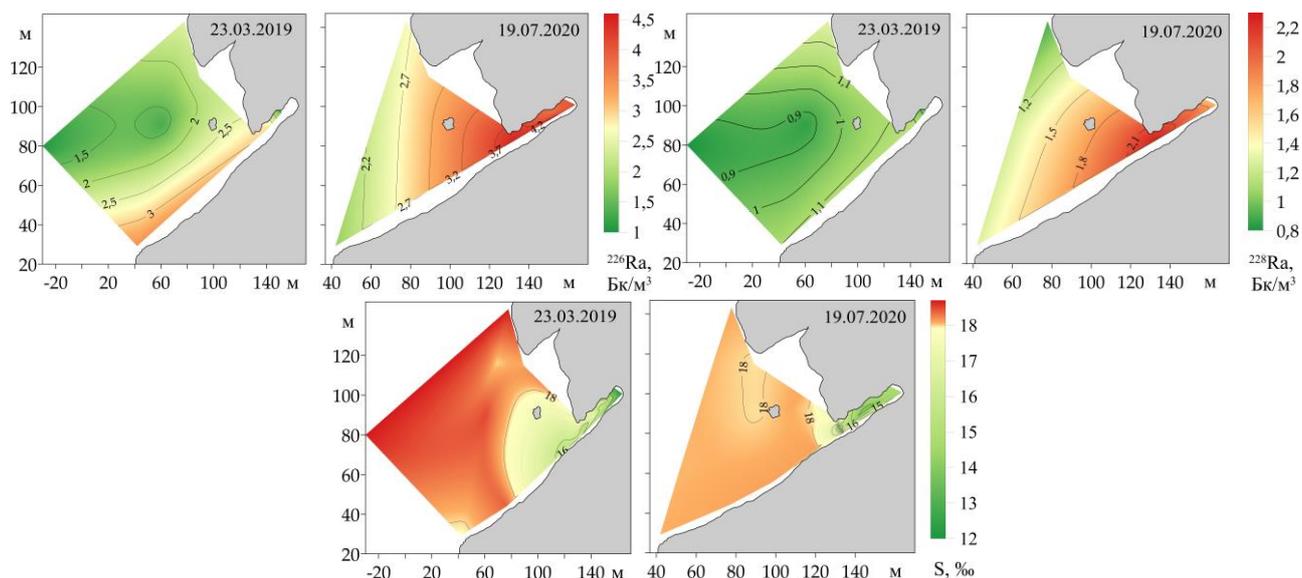
Субмаринные воды карстового происхождения разрабатываются во многих странах для использования в качестве технической и питьевой воды.

Радиотрассерные методы достаточно давно используются для поиска очагов субмаринной разгрузки подземных вод и рекомендованы МАГАТЭ для изучения субмаринной разгрузки подземных вод в прибрежных районах. Наибольшее распространение для оценки дебита субмаринной разгрузки приобрели короткоживущие ( $^{223}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ) и долгоживущие ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ) изотопы радия терригенного происхождения.

Работы по изучению субмаринной разгрузки подземных вод выполнялись нами в ходе прибрежных экспедиции на мыс Айя (рис. 29) 23 марта 2019 г. и 19 июля 2020 г. Распределения объемной активности изотопов  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в пробах, отобранных в экспедициях, представлено на рис. 30.



**Рисунок 29.** Локализация и схема станций отбора проб в карстовой полости



**Рисунок 30.** Распределение активности изотопов  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и солёности у мыса Айя

По данным активности изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  были рассчитаны значения потоков субмаринной разгрузки, представленные в табл. 16.

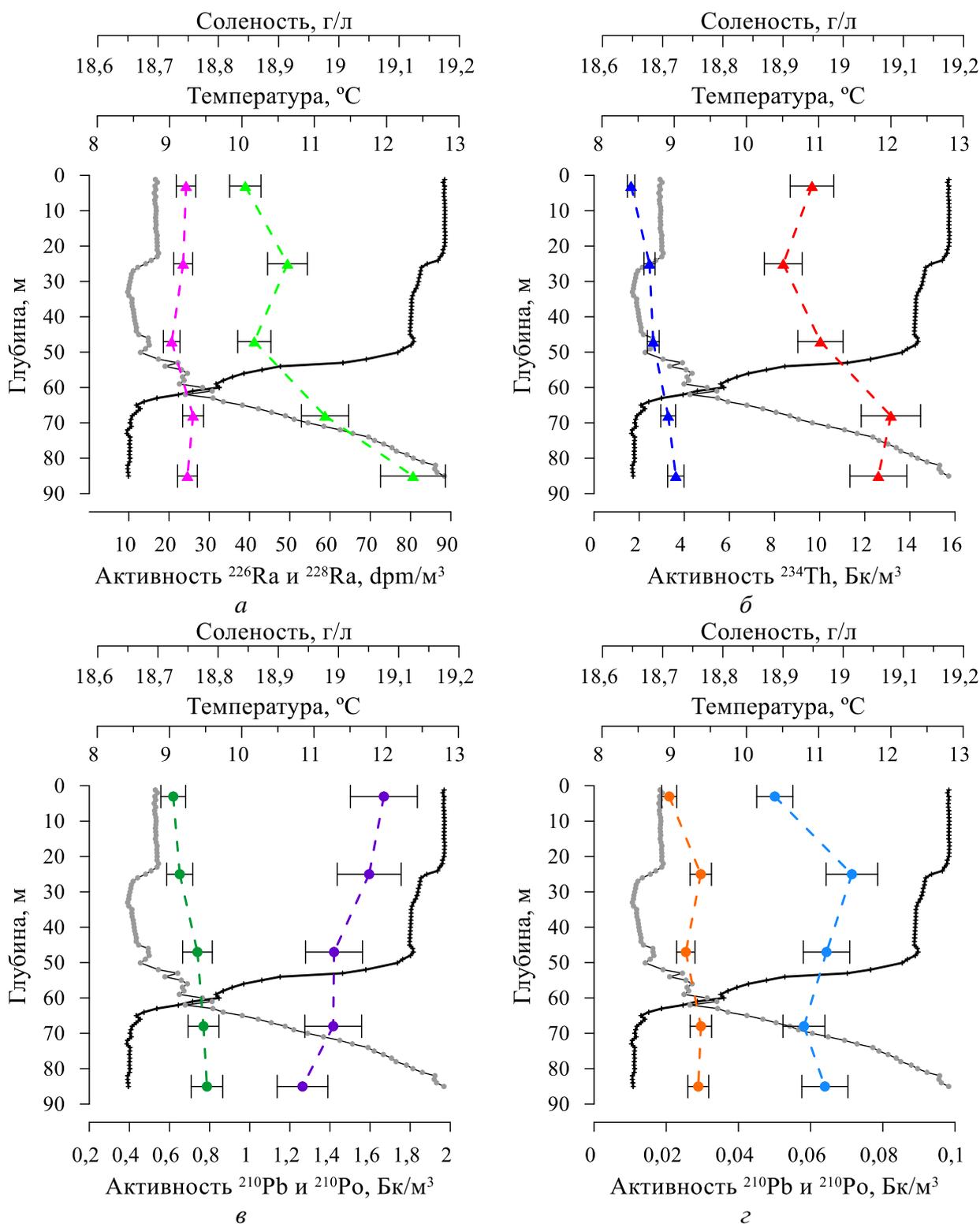
**Таблица 16.** Оценка потоков субмаринных подземных вод

Время года	Потоки субмаринных вод рассчитанные по			
	$^{226}\text{Ra}$		$^{228}\text{Ra}$	
	м <sup>3</sup> /с	м <sup>3</sup> /сут	м <sup>3</sup> /с	м <sup>3</sup> /сут
Весна 2019 г.	0,087	7530	0,092	7960
Лето 2020 г.	0,161	13920	0,166	14350

Полученные с использованием изотопов  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  данные по величине потоков субмаринной разгрузки у м. Айя (более 7000 м<sup>3</sup>/сут) указывают на возможность использования данного источника для хозяйственных нужд путем каптирования. Однако необходимым условием является минимизация ущерба окружающей среде, поскольку м. Айя входит в особо охраняемую природную территорию и является одним из уникальных районов Крымского полуострова.

**Вертикальное распределение природных радионуклидов в Черном море зимой 2022.** Вертикальное распределение  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море ранее не изучалось, вертикальное распределение  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{234}\text{Th}$  в Черном море исследовалось более 20 лет назад. Однако данные исследования ограничивались только детальным глубоководным профилированием и изучением нарушения равновесия между радиоактивными парами.

В декабре 2022 года для Черного моря нами получены вертикальные профили распределения  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , а также  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$  в растворенных и взвешенных формах (рис. 31). Координаты точки отбора проб 44,62212; 34,65527. Установленные результаты согласуются с литературными полученными различными международными группами в различных уголках Земного шара. По полученным данным была проведена оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя, представленная далее.



**Рисунок 31.** Вертикальные профили природных радионуклидов:  
 а –  $^{226}\text{Ra}$  ( $\blacktriangle$ ) и  $^{228}\text{Ra}$  ( $\blacktriangle$ ); б –  $^{234}\text{Th}$  в растворенной ( $\blacktriangle$ ) и взвешенной ( $\blacktriangle$ ) формах;  
 в –  $^{210}\text{Pb}$  ( $\bullet$ ) и  $^{210}\text{Po}$  ( $\bullet$ ) в растворенной форме; г –  $^{210}\text{Pb}$  ( $\bullet$ ) и  $^{210}\text{Po}$  ( $\bullet$ )  
 во взвешенной форме (соленость ( $\bullet$ ), температура ( $\bullet$ ))

*Оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя с использованием  $^{210}\text{Po}$  и  $^{234}\text{Th}$ . Использование методов дисбаланса между парами  $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  для оценки потоков взвешенного вещества и скорости седиментации дает более достоверные результаты, чем седиментационные ловушки.*

Процессы седиментации взвешенного вещества играют важную роль в обеспечении баланса первичной продукции и деструкции органического углерода в водной толще, а также в накоплении донных осадков, которые формируют современный облик океанского дна. Кроме того, совместно с процессами фотосинтеза фитопланктона, оседание биогенной взвеси из поверхностного слоя гидросферы является основным механизмом удаления избыточного количества углекислого газа из атмосферы, что приводит к влиянию на тепловой баланс планеты. К тому же, седиментация взвешенного вещества играет ключевую роль в самоочищении водной среды морей и океанов от загрязняющих и эвтрофирующих веществ антропогенного происхождения.

По полученным зимой 2022 года данным вертикального распределения изотопов  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  была проведена оценка количественных характеристик седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя. Полученные результаты приведены в табл. 17. Согласно литературным данным, наблюдается незначительная тенденция уменьшения потоков взвешенного вещества с глубиной места отбора проб, что совпадает с полученными нами результатами.

**Таблица 17.** Количественные характеристики седиментации взвешенного вещества (ВВ) из поверхностного слоя, установленные по  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$

Глубина, м	Концентрация ВВ, г/м <sup>3</sup>	Скорость седиментации ВВ, г/м <sup>3</sup> ·сут		Период биогеохимического круговорота ВВ, сут	
		$^{234}\text{Th}$	$^{210}\text{Po}$	$^{234}\text{Th}$	$^{210}\text{Po}$
3	1,16	286	301	4,06	3,86
25	2,03	345	339	5,89	5,99
47	2,22	307	314	7,22	7,06
68	1	81	114	12,3	8,77
85	1,32	102	117	12,9	11,3

При послойном интегрировании скорости седиментации, полученной на отдельных горизонтах, был рассчитан суммарный поток взвеси из всего исследуемого нами 85-ти метрового слоя поверхностной водной толщи. Он составил около 3,73 г/м<sup>2</sup>·сут по  $^{234}\text{Th}$  и около 3,93 г/м<sup>2</sup>·сут по  $^{210}\text{Po}$ . В целом наглядно видно, что рассчитанные по изотопам  $^{234}\text{Th}$  и  $^{210}\text{Po}$  значения потоков, скорости седиментации и периода биогеохимического круговорота взвешенного вещества в исследуемом слое зимой 2022 г. совпадают между собой и соответствуют литературным данным, полученным с использованием седиментационных ловушек для Черного моря.

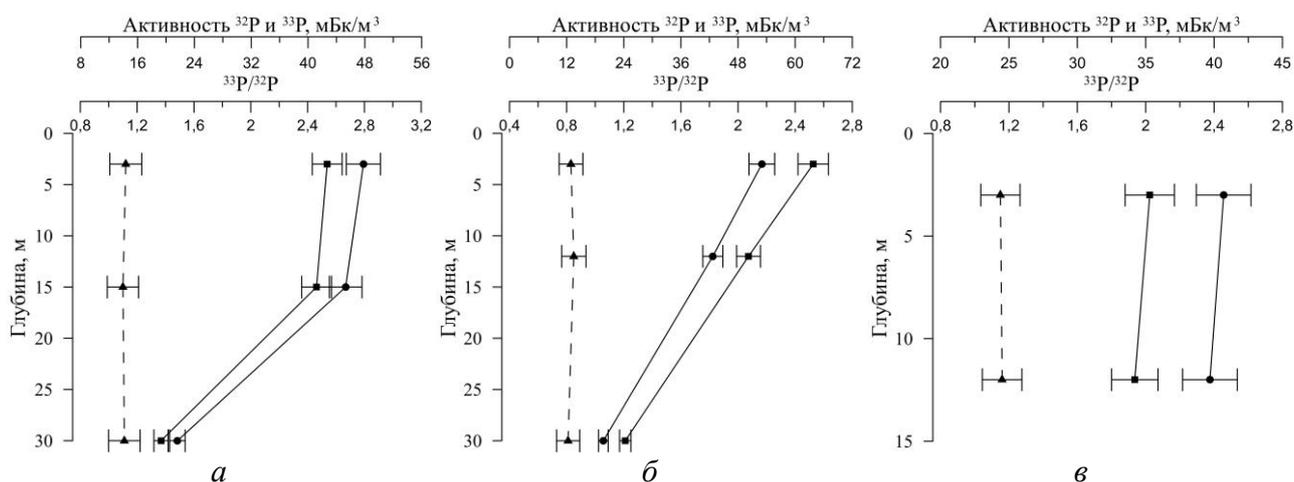
**Оценка параметров биодинамики фосфора в акватории бухты Ласпи и Балаклавского побережья с использованием  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ .** Понимание круговорота фосфора в поверхностных водах океана, полученное с использованием соотношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ , может дать дополнительные важные сведения о динамике питательных веществ в морской экосистеме, так за счет высокой скорости обращения низкие концентрации фосфора могут поддерживать высокий уровень в ней первичной продукции, которая в свою очередь может быть связана с антропогенным воздействием.

Для изучения биодинамики фосфора (оценки времени и скорости обращения) с использованием  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в различные сезоны выполнялись прибрежные экспедиции в районы (рис. 32) бухты Ласпи (44,41302; 33,69380) 19 сентября 2018 г., 12 мая 2019 г., 28 июня 2020 г. и Балаклавского побережья (44,46749; 33,61543) 6 декабря 2021 г., 23 апреля 2022 г., 10 июля 2022 г., 8 октября 2022 г.

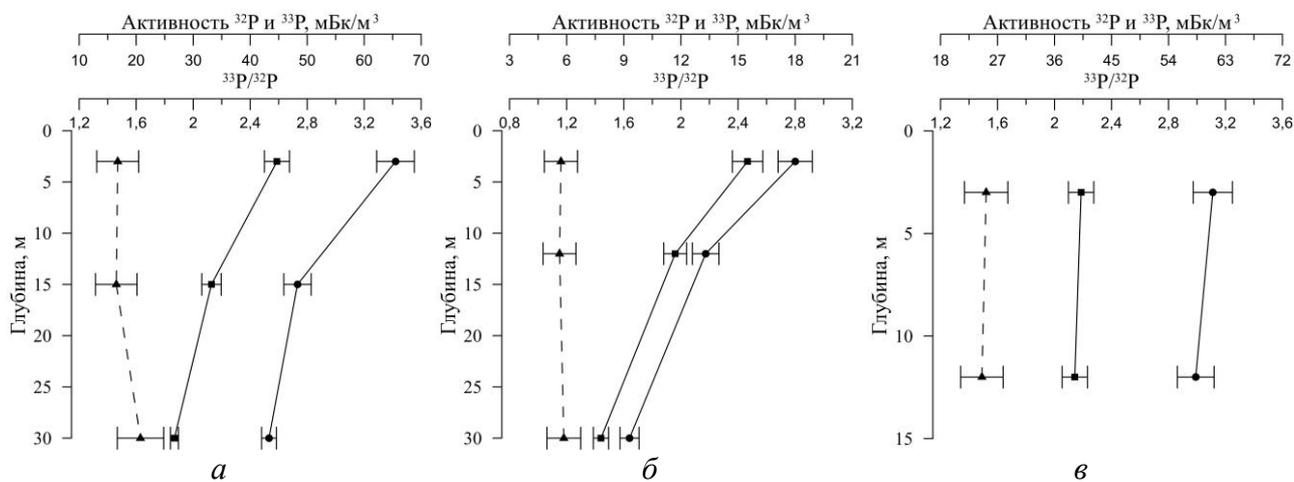


**Рисунок 32.** Места отбора проб в акватории бухты Ласпи и Балаклавского побережья

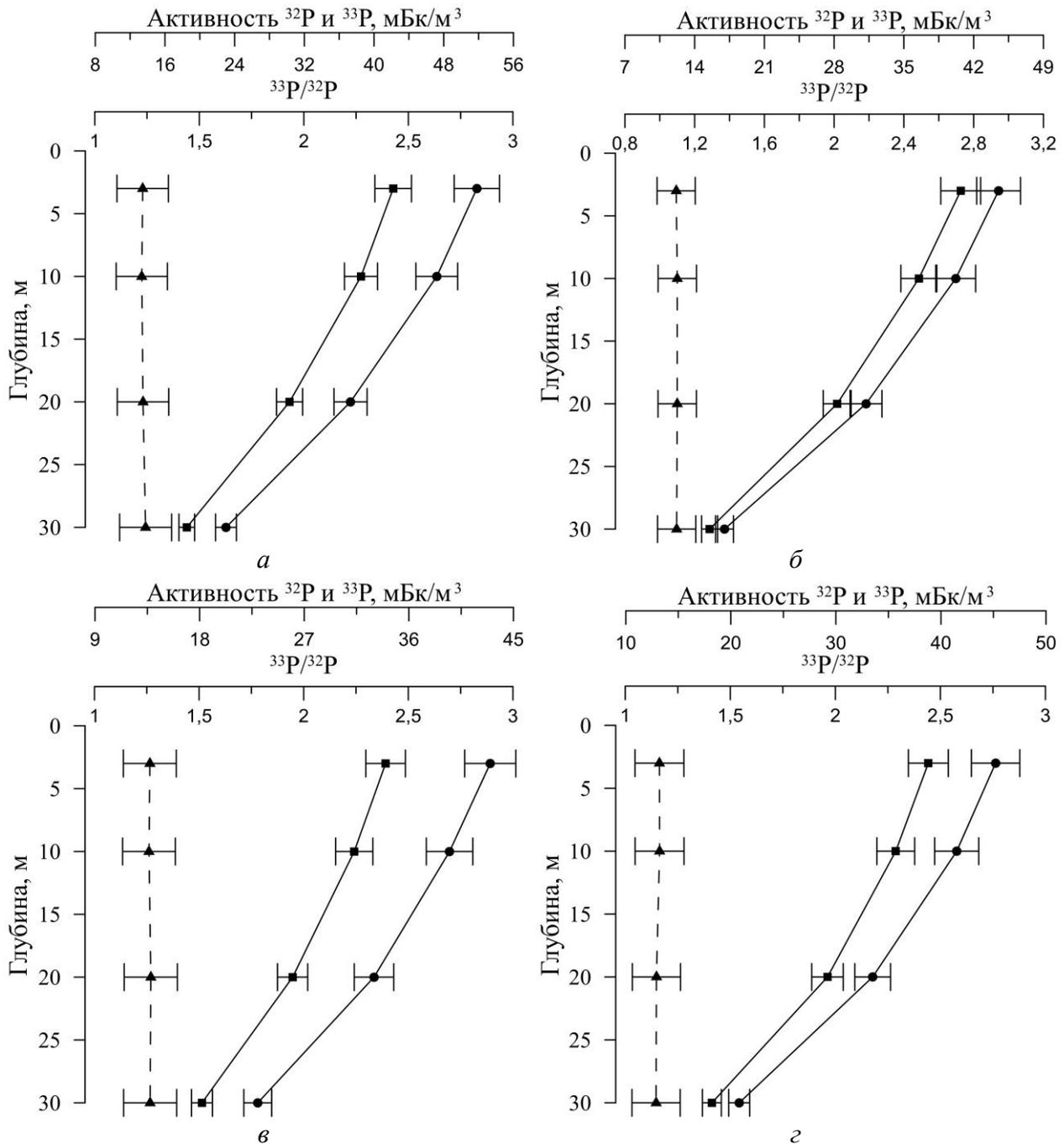
Значения объемной активности изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  в растворенной и во взвешенной форме представлены на рис. 33, 34 (для бухты Ласпи) и 35, 36 (для Балаклавского побережья). Полученные значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$  соотносятся с многочисленными литературными данными для других районов.



**Рисунок 33.** Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) в морской воде для различных горизонтов бухты Ласпи: *а* – в сентябре 2018 г.; *б* – в мае 2019 г.; *в* – в июне 2020 г.

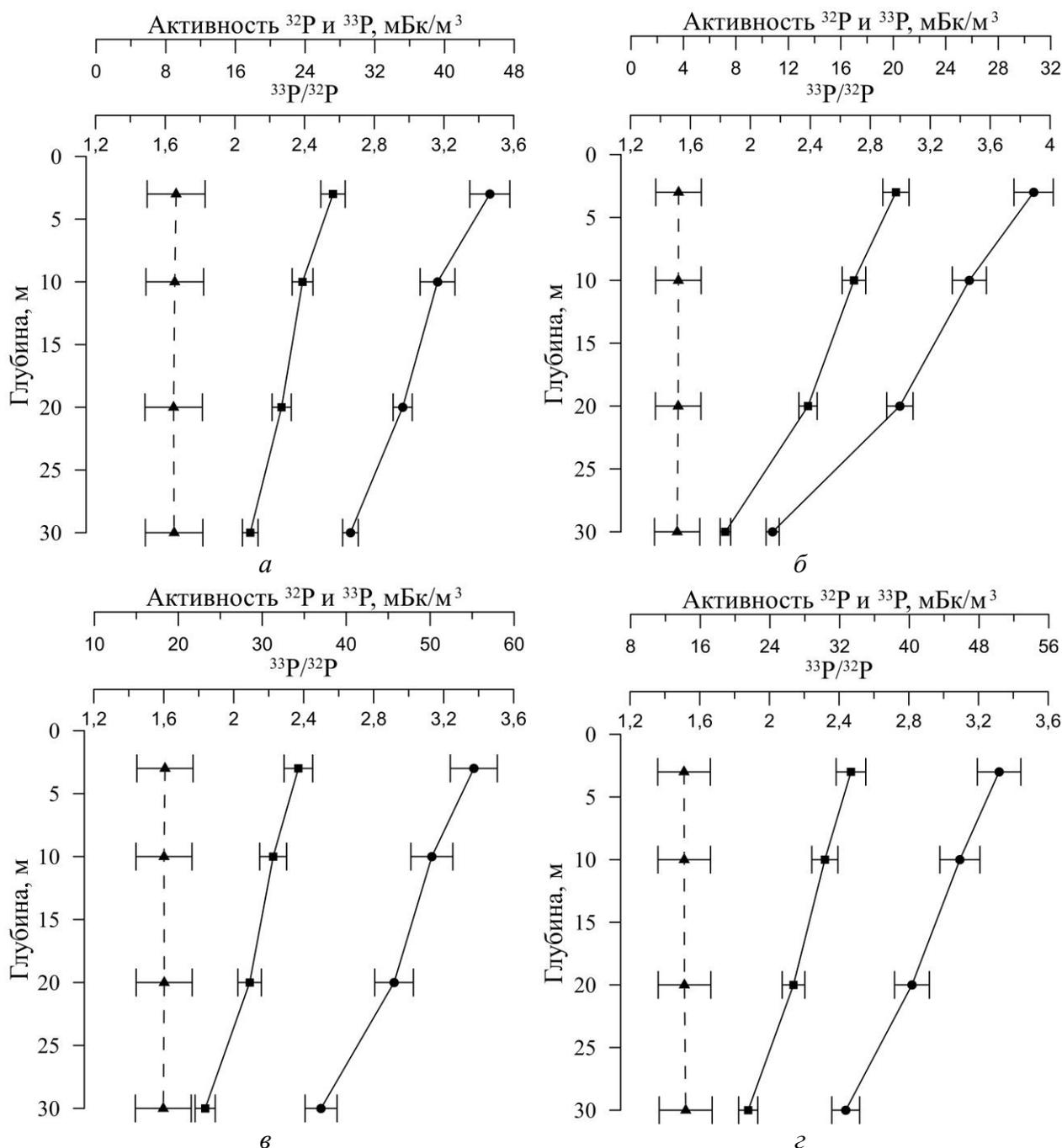


**Рисунок 34.** Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) во взвешенном органическом веществе для различных горизонтов бухты Ласпи: *а* – в сентябре 2018 г.; *б* – в мае 2019 г.; *в* – в июне 2020 г.



**Рисунок 35.** Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) в морской воде для различных горизонтов Балаклавского побережья: *a* – зимой 2021 г.; *б* – весной 2022 г.; *в* – летом 2022 г.; *г* – осенью 2022 г.

На основании данных отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  в морской воде на различных горизонтах и в источнике – атмосферных выпадениях (1,05 – в сентябре 2018 г., 0,77 – в мае 2019 г.; 1,1 – в июне 2020 г.; 1,12 – в декабре 2021 г., 0,99 – в апреле 2022 г., 1,20 – в июле 2022 г., 1,08 – в октябре 2022 г.) были рассчитаны параметры обращения фосфора в неорганическую форму. Из значений  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  во взвеси и источнике – морской воде были рассчитаны параметры обращения фосфора в взвешенную органическую форму (рис. 37 и 38).

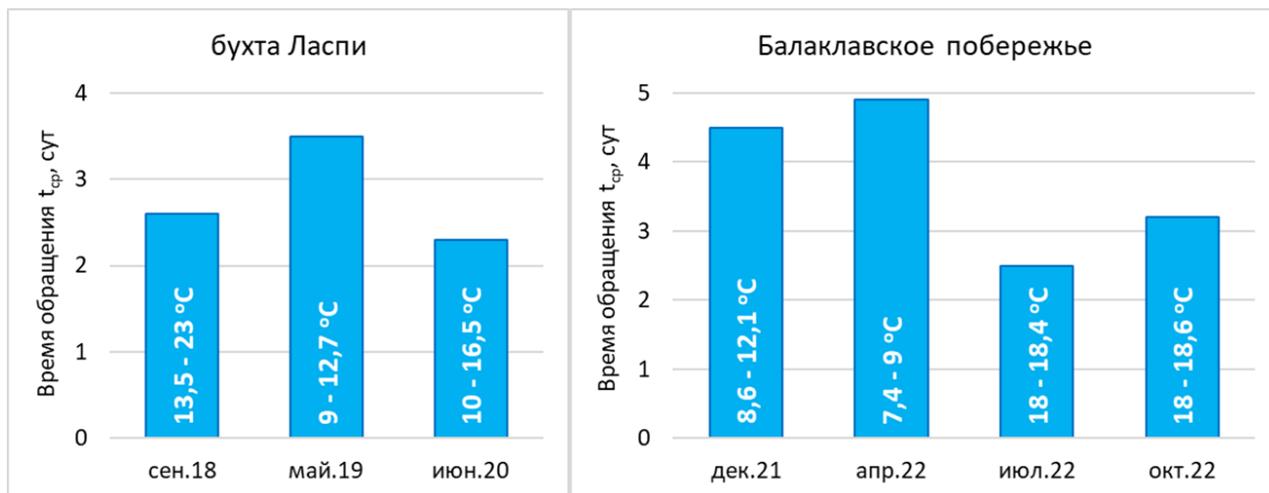


**Рисунок 36.** Значения объемной активности  $^{32}\text{P}$  (■) и  $^{33}\text{P}$  (●) и отношения  $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$  (▲) во взвешенном веществе для различных горизонтов Балаклавского побережья: *a* – зимой 2021 г.; *б* – весной 2022 г.; *в* – летом 2022 г.; *г* – осенью 2022 г.

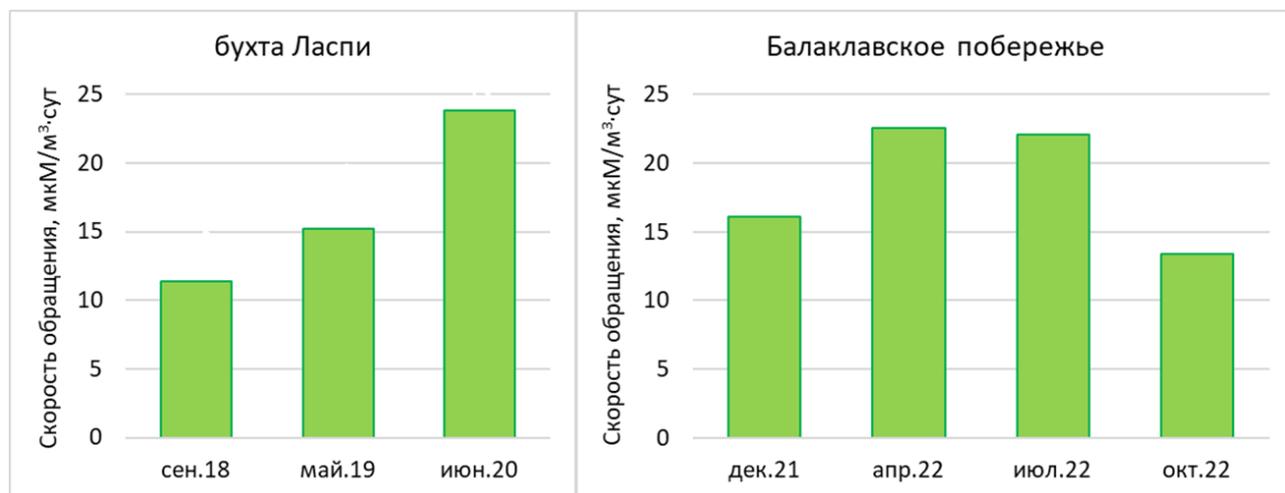
Анализ полученных параметров биодинамики фосфора, а именно времени обращения (рис. 37), показывает, что существует корреляция времени обращения фосфора с температурой воды, минимальные значения периода обращения наблюдались в наиболее теплые периоды – летом и осенью, максимальные в более холодные периоды – зимой и весной.

Анализ скорости обращения (рис. 38) весной и летом, показывает повышенные значения в сравнении с параметрами, полученными зимой и осенью. Таким образом весной несмотря на более низкую температуру воды, параметры биодинамики фосфора выше. По нашему мнению, это связано с повышенным поверхностным стоком для Балаклавского побережья вследствие

обилия дождевых осадков в период с марта по апрель 2022 года. В результате в морскую среду поступает фосфор не только терригенного происхождения, но и антропогенного (бытовые и сельскохозяйственные стоки).



**Рисунок 37.** Зависимость времени обращения фосфора от температуры морской воды



**Рисунок 38** Зависимость скорости обращения фосфора от времени года

Повышение параметров в летний период объясняется для бухты Ласпи интенсивной хозяйственной деятельностью, хозяйственные стоки детских лагерей и санаториев напрямую сбрасываются в бухту Ласпи, а для Балаклавского побережья – курортной деятельностью в Балаклаве, негативно влияющей на состояние морской экосистемы, однако на сегодняшний день не приводит к серьезным последствиям в виде эвтрофикации прибрежной зоны.

Хотя при этом для исследуемых регионов были получены типичные значения концентраций различных форм стабильных изотопов фосфора. Таким образом, параметры биодинамики дают более полную картину антропогенной нагрузки на исследуемый регион.

Поскольку испытания выполнены вблизи Государственных природных ландшафтных заказников «Мыс Айя» и «Ласпи», использование результатов работы возможно для развития целостной системы особо охраняемых природных территорий и поддержания экологического баланса, что является одной из целей работы заказников.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан комплекс методологических решений для определения техногенных, природных и космогенных радионуклидов в высокосолевых водных системах, включая морскую воду, для решения фундаментальных и научно-ориентированных задач в радиоэкологии, экологии, океанологии и радиохимии.

2. Выбран, синтезирован и охарактеризован широкий спектр сорбентов различной природы: полимерные полиакрилонитрильные волокна с диоксидом марганца и гидроксидом железа(III), неорганические матрицы на основе диоксида марганца, гидроксида железа(III), оксида фосфора(V), неорганические матрицы с комплексообразующими лигандами (ферроцианидные сорбенты), композитные материалы на основе силиката бария, полимерные матрицы (резорцин формальдегидные смолы).

3. Проведено моделирование процессов сорбции широкого круга радионуклидов из морской воды на данных материалах для выявления основных равновесных и кинетических параметров процесса сорбции, характеристик и механизма сорбции для выбора наиболее эффективных материалов для сорбционного концентрирования в динамическом режиме. Установлено, что следующие сорбенты оптимальны для выделения из морской воды:  $^{137}\text{Cs}$  – ферроцианидные сорбенты;  $^{90}\text{Sr}$  – сорбционно-реагентный материал на основе силиката бария (СРМ-Sr) и сорбенты на основе диоксида марганца; Р – сорбенты на основе гидроксида железа(III); Ве – сорбенты на основе диоксида марганца и гидроксида железа(III). Для выбранных сорбционных систем определены конкретные режимы выделения указанных изотопов в динамических условиях.

4. Разработаны подходы к масштабированию процесса динамического сорбционного концентрирования и количественного определения в морской воде космогенных ( $^7\text{Be}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ), природных ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ) и техногенных ( $^{137}\text{Cs}$ ) радионуклидов для решения практических задач.

5. Благодаря разработанным способам концентрирования радионуклидов с последующим определением существенно повышена правильность результатов анализа при исследовании больших объемов образцов (более 200 л) в условиях морских экспедиций.

6. С использованием разработанных методик решен ряд важных задач морской радиохимии:

- получено подробное распределение  $^{137}\text{Cs}$  в акватории Черного моря;
- впервые определены вертикальные профили активности  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  и пространственную изменчивость концентраций  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{228}\text{Ra}$  в Черном море;
- впервые проведена оценка потоков субмаринной разгрузки подземных вод на мысе Айя с использованием  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , установлена возможность использования данного источника путем каптирования как потенциального источника пресной воды;
- определены показатели седиментации взвешенного вещества из поверхностного слоя Черного моря с использованием пар  $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$  и

$^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ , показана возможность их использования как показателей экологического состояния исследуемого региона;

- впервые изучена сезонная изменчивость параметров биодинамики фосфора в акватории Гераклейского полуострова с использованием изотопов  $^{32}\text{P}$  и  $^{33}\text{P}$ , установлена повышенная антропогенная нагрузка в исследуемом регионе.

## СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕТАЦИИ

1. Довгий И.И. Сорбционные методы в морской радиохимии / И.И. Довгий, **Н.А. Безин**, И.Г. Тананаев // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 12. – С. 1544–1565.

Dovhyi I.I. Sorption methods in marine radiochemistry / I.I. Dovhyi, **N.A. Bezhin**, I.G. Tananaev // Russian Chemical Review. – 2021. – Vol. 90, No. 12. – P. 1544–1565. DOI: 10.1070/RCR5015

2. Dovhyi I.I. Seasonal variability of nutrients and radium isotopes fluxes from submarine karstic spring at the southwest of Crimea, Black Sea / I.I. Dovhyi, O.N. Kozlovskaya, **N.A. Bezhin**, I.G. Shibetskaia, A.I. Chepyzhenko, I.G. Tananaev // Water. – 2022. – Vol. 14, No. 4. – 568. DOI: 10.3390/w14040568

3. **Bezhin N.A.** The Sorbents Based on Acrylic Fiber Impregnated by Iron Hydroxide (III): Production Methods, Properties, Application in Oceanographic Research / N.A. Bezhin, M.A. Frolova, I.I. Dovhyi O.N., Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Shibetskaia, V.A. Khlystov, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // Water. – 2022. – Vol. 14, No. 15. – 2303. DOI: 10.3390/w14152303

4. Kozlovskaya O.N. Estimation of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  Content Using Various Types of Sorbents and Their Distribution in the Surface Layer of the Black Sea / O.N. Kozlovskaya, I.G. Shibetskaia, **N.A. Bezhin**, I.G. Tananaev // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 5. – 1935. DOI: 10.3390/ma16051935

5. Frolova M.A. Assessment of Seasonal Variability in Phosphorus Biodynamics by Cosmogenic Isotopes  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  around Balaklava Coast / M.A. Frolova, **N.A. Bezhin**, E.V. Slizchenko, O.N. Kozlovskaya, I.G. Tananaev // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 5. – 1791. DOI: 10.3390/ma16051791

6. **Bezhin N.A.**  $^7\text{Be}$  Recovery from Seawater by Sorbents of Various Types / N.A. Bezhin, I.G. Shibetskaia, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, I.G. Tananaev // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 11. – 4088. DOI: 10.3390/ma16114088

7. **Bezhin N.A.** Radionuclides Recovery from Seawater Using FIC and FIC A Sorbents / N.A. Bezhin, V.V. Milyutin, N.V. Kuzmenkova, I.G. Shibetskaia, O.N. Kozlovskaya, E.V. Slizchenko, V.A. Razina, I.G. Tananaev // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 11. – 4181. DOI: 10.3390/ma16114181

8. Shibetskaia I.G. New Sorbents Based on Polyacrylonitrile Fiber and Transition Metal Ferrocyanides for  $^{137}\text{Cs}$  Recovery from Various Composition Solutions / I.G. Shibetskaia, V.A. Razina, **N.A. Bezhin**, E.A. Tokar', V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, V.S. Yankovskaya, I.G. Tananaev // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14. – 627. DOI: 10.3390/app14020627

9. Dovhyi I.I. MnO<sub>2</sub> fiber as a sorbent for radionuclides in oceanographic investigations / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, **N.A. Bezhin**, Yu.G. Shibetskaya, Ya.Yu. Tovarchii, A.M. Egorin, E.A. Tokar, I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2020. – Vol. 323, No. 1. – P. 539–547. DOI: 10.1007/s10967-019-06940-9

10. **Bezhin N.A.** Study of sorbents for analysis of radiocesium in seawater samples by one-column method / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, V.O. Kaptakov, E.A. Kozlitin, A.M. Egorin, E.A. Tokar', I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 327. – P. 1095–1103. DOI: 10.1007/s10967-020-07588-6

11. **Bezhin N.A.** Separation of radiostrontium from seawater using various types of sorbents / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, S.V. Kapranov, N.I. Bobko, V.V. Milyutin, V.O. Kaptakov, E.A. Kozlitin, I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 328. – P. 1199–1209. DOI: 10.1007/s10967-021-07718-8

12. **Bezhin N.A.** Physical and chemical regularities of cesium and strontium recovery from the seawater by sorbents of various types / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, E.A. Tokar, I.G. Tananaev // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 330. – P. 1101–1111. DOI: 10.1007/s10967-021-08027-w

13. **Bezhin N.A.** Physical and chemical regularities of phosphorus and beryllium recovery from the seawater by acrylate fiber based on iron(+3) hydroxide / N.A. Bezhin, M.A. Frolova, O.N. Kozlovskaja, E.V. Slizchenko, I.G. Shibetskaia, I.G. Tananaev // *Processes*. – 2022. – Vol. 10, No. 10. – P. 2010. DOI: 10.3390/pr10102010

14. **Bezhin N.A.** Investigation of <sup>137</sup>Cs distribution in the surface layer of the Black Sea using various types of sorbents / N.A. Bezhin, D.A. Kremenchukskiy E.V. Slizchenko, O.N. Kozlovskaja, I.G. Shibetskaia, V.V. Milyutin, I.G. Tananaev // *Processes*. – 2023. – Vol. 11, No. 2. – P. 603. DOI: 10.3390/pr11020603

15. Фролова М.А. Концентрирование фосфора сорбентами на основе акрилатного волокна, импрегнированного гидроксидом железа(III) / М.А. Фролова, **Н.А. Бежин**, О.Н. Козловская, И.Г. Тананаев // *Радиохимия*. – 2023. – Т. 65, № 4. – С. 317–328. DOI: 10.31857/S0033831123040032

Frolova M.A. Concentration of phosphorus by sorbents based on acrylate fiber impregnated with iron(III) hydroxide / M.A. Frolova, **N.A. Bezhin**, O.N. Kozlovskaja, I.G. Tananaev // *Radiochemistry*. – 2023. – Vol. 65, No. 4. – P. 411–422. DOI: 10.1134/S1066362223040033

16. **Бежин Н.А.** Сорбенты импрегнированного типа для извлечения Pb<sup>2+</sup> из нейтральных и кислых водных растворов / Н.А. Бежин, И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, А.Ю. Цивадзе // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64, № 9. – С. 997–1005. DOI: 10.1134/S0044457X19090034

**Bezhin N.A.** Impregnated type sorbents for Pb<sup>2+</sup> recovery from neutral and acidic solutions / N.A. Bezhin, I.I. Dovhyi, A.Yu. Lyapunov, V.E. Baulin, D.V. Baulin, A.Yu. Tsivadze // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 64, No. 9. – P. 1178–1185. DOI: 10.1134/S0036023619090031

17. **Bezhin N.A.** Cesium-137 Recovery from Seawater by Sorption onto Termoxid Sorbents / N.A. Bezhin, I.G. Tananaev // *Radiochemistry*. – 2023. – Vol. 65, No. S1. – P. S36–S43. DOI: 10.1134/S1066362223070044

18. Довгий И.И. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в поверхностном слое Черного моря летом 2017 / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, **Н.А. Бежин**, О.Н. Козловская, В.В. Милютин, Е.А. Козлитин // *Морской гидрофизический журнал*. – 2020. – Т. 36, № 2. – С. 166–175. DOI: 10.22449/0233-7584-2020-2-166-175

Dovhyi I.I. Distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the Surface Mixed Layer of the Black Sea in summer 2017 / I.I. Dovhyi, D.A. Kremenchutskii, **N.A. Bezhin**, O.N. Kozlovskaya, V.V. Milyutin, E.A. Kozlitsin // *Physical Oceanology*. – 2020. – Vol. 27, No. 2. – P. 387–396. DOI: 10.22449/1573-160X-2020-2-152-160

19. Довгий И.И. Изучение субмаринной разгрузки подземных вод у м. Айя: мультитрассерный подход / И.И. Довгий, **Н.А. Бежин**, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, А.И. Чепыженко, А.В. Вертерич, Я.Ю. Товарчий, Ю.Г. Шибецкая, Д.Ю. Чайкин // *Морской гидрофизический журнал*. – 2021. – Т. 37, № 1. – С. 57–72. DOI: 10.22449/0233-7584-2021-1-57-72

Dovhyi I.I. Multi-tracer Approach to Submarine Groundwater Discharge at Cape Ayia / I.I. Dovhyi, **N.A. Bezhin**, D.A. Kremenchutskii, O.N. Kozlovskaya, A.I. Chepyzhenko, A.V. Verterich, Y.Yu. Tovarchiy, Yu.G. Shibetskaya, D.Yu. Chaykin // *Physical Oceanography*. – 2021. – Vol. 28, No. 1. – P. 52–66. DOI: 10.22449/1573-160X-2021-1-52-66

20. Козловская О.Н. Распределение  $^{228}\text{Ra}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностном слое вод Черного моря / О.Н. Козловская, Д.А. Кременчуцкий, Ю.Г. Шибецкая, В.А. Разина, **Н.А. Бежин** // *Морской гидрофизический журнал*. – 2023. – Т. 39, № 6. – С. 831–850.

Kozlovskaya O.N. Distribution of  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in the surface layer of the Black Sea / O.N. Kozlovskaya, D.A. Kremenchutskii, I.G. Shibetskaya, V.A. Razina, **N.A. Bezhin** // *Physical Oceanography*. – 2023. – Vol. 30, No. 6. – P. 792–810.

21. Довгий И.И. Изучение биодинамики фосфора в акватории Гераклеяского полуострова с использованием изотопов  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, **Н.А. Бежин**, В.Ю. Проскурнин // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия*. – 2019. – Т. 5 (71), № 1. – С. 221–233.

22. Довгий И.И. Использование космогенных радиоизотопов  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$  для изучения биодинамики фосфора в акватории гераклеяского полуострова в весенний период / И.И. Довгий, Д.А. Кременчуцкий, О.Н. Козловская, **Н.А. Бежин**, В.А. Хлыстов, В.Ю. Проскурнин // *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия*. – 2020. – Т. 6 (72), № 1. – С. 274–286.

23. **Бежин Н.А.** Сорбционное концентрирование  $^{137}\text{Cs}$  из морской воды сорбентами марки Термоксид / Н.А. Бежин, И.Г. Тананаев // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2022. – № 4 (108). – С. 30–38.